

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**SELECÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE SENSORES
ÓPTICOS PARA DETECÇÃO EM BIOSSENSORES**

Sérgio dos Santos Ortega Lérias

**MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA
ENGENHARIA FÍSICA**

2008

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**SELECÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE SENSORES
ÓPTICOS PARA DETECÇÃO EM BIOSSENSORES**

Sérgio dos Santos Ortega Lérias

Dissertação orientada pelo professor Doutor José Manuel Rebordão e
Doutor António Cascalheira

**MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA
ENGENHARIA FÍSICA**

2008

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, Doutor António Cascalheira e ao Professor Doutor José Manuel Rebordão pelo apoio na realização desta dissertação.

À Professora Margarida Godinho pelo apoio prestado na realização deste trabalho.

À Lumisense Lda. pela oportunidade de participar num projecto aliciante e aos seus restantes colaboradores, Miguel Freitas e Diogo Ramadas. Ao Pedro Oliveira e ao professor José Soares Augusto pela assistência na electrónica.

Finalmente gostaria de agradecer ao Engº Hugo Lérias, Arch. Susanne Merk, Dr. Julian Jones, Dr. Graeme Ross, Dr. Enrique Vecino Vázquez e Dr. Carl Jackson.

Índice:

RESUMO	9
ABSTRACT	11
1. A LUMISENSE LDA.....	13
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1. Electroquimioluminescência.....	15
2.2. Radiometria.....	18
2.3. Fotomultiplicador.....	24
2.4. Detectores ópticos de silício.....	35
2.4.1. Fotodíodos	36
2.4.2. Fotomultiplicadores de Silício (SiPM – Silicon Photomultiplier)	43
2.5. Concentradores ópticos.....	61
2.5.1. Limites da concentração	61
2.5.2. Concentrador do tipo RR.....	63
3. PARTE EXPERIMENTAL	65
3.1. Caracterização da luz emitida pelas reacções de EQL	65
3.2. Quantificação da luz emitida pela reacção do luminol com peróxido de hidrogénio	66
3.3. Calibração de um LED azul para teste dos detectores	71
3.4. Fonte de tensão para polarização dos detectores	73
3.5. Electrónica para os detectores SensL com amplificador de transimpedância	74
3.6. Electrónica para o detector MPPC da Hamamatsu.....	76
3.7. Electrónica para o detector SPMMicro da SensL sem amplificador de transimpedância.....	78
3.8. Teste dos detectores com o LED calibrado.....	78
3.9. Comportamento do detector SPMMicro (TO18) com a temperatura.....	92

3.10.	Teste de concentradores do tipo RR.....	93
3.11.	Montagem de um fluxómetro para calibração de microbombas.....	97
3.12.	Teste rápido de detectores.....	101
3.13.	Calibração dos detectores com soluções calibradas de peróxido de hidrogénio	102
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
4.1.	Quantificação da radiância da luz emitida pela reacção do peróxido de hidrogénio com o luminol	103
4.2.	Escolha do sensor óptico para implementação.....	103
4.3.	Comportamento do detector SPMMicro (TO18) com a temperatura.....	105
4.4.	Concentrador do tipo RR.....	105
4.5.	Fluxómetro	106
4.6.	Dispositivo de teste rápido dos sensores SPMMicro (TO18)	106
4.7.	Futuros desenvolvimentos.....	106
5.	CONCLUSÕES.....	109
6.	REFERÊNCIAS.....	111

Índice de Figuras:

Figura 2-1 – Estrutura do Luminol	16
Figura 2-2 – Representação esquemática da reacção de ECL do luminol em meio alcalino [1,3].	17
Figura 2-3 – Porções do campo electromagnético de interesse para vários campos de estudo. “UV” refere-se a ultravioleta e “IR” a infravermelho [20].....	18
Figura 2-4 – Geometria para a definição de radiância [20].	20
Figura 2-5 – Configuração para transferência de fluxo luminoso entre uma fonte finita e uma superfície paralela a esta [20].....	21
Figura 2-6 – Esquema de funcionamento de um tubo fotomultiplicador [24]	24
Figura 2-7 – Diagrama de bandas de energia para o fotocátodo [25].....	26
Figura 2-8 – PMT do tipo <i>circular-cage</i> [25]	29
Figura 2-9 – PMT do tipo <i>box-and-grid</i> [25].....	30
Figura 2-10 – PMT do tipo <i>linear-focused</i> [25].....	30
Figura 2-11 – Fenómeno de emissão secundária de um dínodo [25]	31
Figura 2-12 – Rácio de emissão secundária [25]	31
Figura 2-13 – Coeficientes de temperatura para os principais fotocátodos utilizados [25]	33
Figura 2-14 – Características magnéticas das principais configurações de fotomultiplicadores [25]	34
Figura 2-15 – Vista esquemática de uma junção. (1) Região de material neutro de tipo p; (2) Região com átomos de impurezas do tipo p; (3) Região com átomos de impurezas do tipo n; (4) Região de material neutro de tipo n; Os electrões associados às impurezas de átomos do tipo n na região (3) difundiram para a região (2) onde preencheram os buracos criados pelos átomos do tipo p. As regiões (2) e (3) têm carga e estão depletadas de portadores de carga livres [26].	38
Figura 2-16 – Formação de um potencial de contacto através de uma junção pn [26]. .	38
Figura 2-17 – Diagrama esquemático do fenómeno de efeito de túnel numa junção pn [26]	39
Figura 2-18 – Curva de corrente – voltagem para um diodo. I_0 é a corrente de saturação [26]	40

Figura 2-19 – Ilustração do processo de detecção de luz num fotodiodo. O electrão foto gerado difunde para a região de depleção, onde o campo eléctrico o empurra através dela para a região tipo n [26].....	41
Figura 2-20 – Diagrama do processo de avalanche num fotodíodo [31].....	43
Figura 2-21 – Diferentes modos de operação para detectores de silício: Fotodíodo (linear, sem ganho), Avalanche (linear, ganho de 10-200) e modo geiger (contagem de fótons, fóton = pulso de corrente) [40].....	44
Figura 2-22 – O painel à esquerda mostra uma visão esquemática de 4 pixéis de um SiPM. Cada pixel consiste de um fotodiodo e uma resistência de quenching que está ligada em série com a linha de saída [45]. O painel à direita mostra o circuito equivalente simplificado de um SiPM. Estão esquematizados 2 pixéis de um SiPM. O filtro passa-baixo na parte inferior direita simboliza a rede de pistas de alumínio para transmissão do sinal dentro do SiPM. O amplificador e a resistência de carga não pertencem ao SiPM. [35].....	47
Figura 2-23 – Fotografia de um SiPM composto por 24x24 pequenos fotodiodos de avalanche. Este dispositivo foi produzido pela MEPhI. [41]	47
Figura 2-24 – O esquema mostra os diferentes cenários que podem ocorrer quando um fóton atinge um SiPM: 1. Absorção do fóton pelo substrato não depletado; 2. Absorção na zona depletada e subsequente deslocação do fotoelectrão para a zona de elevado campo eléctrico; 3. Absorção entre dois pixéis; 4. Absorção pelo SiO ₂ ou implantação não depletada abaixo da superfície; 5. Reflexão à superfície. [35]	48
Figura 2-25 – A figura mostra, sobrepostos, sinais de contagens no escuro de um SiPM. A maior parte do tempo, apenas um dos pixéis dá sinal. Com probabilidades inferiores, 2, 3 ou mais pixéis podem ser disparados simultaneamente devido ao crosstalk óptico. [35].....	52
Figura 2-26 – Na figura à esquerda está representado esquematicamente o processo de crosstalk óptico. No painel na figura à direita demonstra-se esquematicamente como a criação de trincheiras entre pixéis o podem prevenir. [35].....	53
Figura 2-27 – Resposta de 3 SiPMs diferentes com 576, 1024 e 4096 pixéis em função do número de foto electrões [35]	53
Figura 2-28 – Valor médio do ganho sem a presença do campo magnético versus tensão de polarização [47]	55

Figura 2-29 – Comparação do valor do ganho com a superfície do APD orientada perpendicularmente com o campo magnético com a média do ganho sem a presença do campo [47].....	55
Figura 2-30 – Comparação do valor do ganho com a superfície do APD orientada paralelamente com o campo magnético com a média do ganho sem a presença do campo [47]......	55
Figura 2-31 – Vista de um pixel de um SiPM que usa resistências individuais de polissilício como resistências de anulação de breakdown [46].....	57
Figura 2-32 – Este esquema de [49] mostra uma estrutura de um MAPD com micro poços. 1- Eléctrodo de metal comum; 2- Camada de separação de Óxido de Silício; 7- Camada epitaxial de silício com condutividade do tipo p; 8- Camada de silício com condutividade tipo p altamente dopada; 9- Região com os micro poços; 10- Regiões onde se dão as avalanches; 11- Micro poços individuais.....	57
Figura 2-33 – Diagrama de um pixel que utiliza o conceito de retro iluminação [35]...	58
Figura 2-34 – Diagrama esquemático de um concentrador [51].....	62
Figura 2-35 – Posição de imagem e objecto para uma lente fina positiva.....	63
Figura 3-1 – Espectro de emissão do Luminol.....	65
Figura 3-2 – Sensibilidade do fotocátodo do PMT Hamamatsu H9858.....	66
Figura 3-3 – Variação do ganho com a voltagem de controlo para o PMT Hamamatsu H9858	67
Figura 3-4 – Sinal obtido no detector para uma concentração de 100 μ M de peróxido de hidrogénio.	68
Figura 3-5 – Esquema da montagem experimental utilizada	69
Figura 3-6 – Variação da radiância de emissão da reacção do peróxido com luminol em função da concentração de peróxido de hidrogénio	70
Figura 3-7 – Espectros de emissão do Luminol e do LED utilizado para os testes dos detectores	71
Figura 3-8 – Curva de calibração da radiância do radiador lambertiano utilizado para testes dos detectores	72
Figura 3-9 – Fonte de tensão para polarização dos detectores.....	73
Figura 3-10 – Detectores SensL equipados com amplificadores de transimpedância....	74
Figura 3-11 – Circuito inversor utilizado como fonte de tensão de -5 V	74

Figura 3-12 – Filtro passa baixo do tipo Butterworth de 2ª ordem com frequência de corte aos 16 Hz.....	75
Figura 3-13 – Diagrama de Bode do filtro utilizado. A azul encontra-se o atraso de fase induzido pelo filtro e a vermelho a variação de amplitude induzida pelo filtro, ambos em função da frequência.	75
Figura 3-14 – Amplificador de instrumentação INA114.....	76
Figura 3-15 – MPPC da Hamamatsu	76
Figura 3-16 – Circuito de ligação do detector MPPC da Hamamatsu.....	77
Figura 3-17 – Esquema do amplificador não inversor utilizado. O ganho produzido por este amplificador é de 1001	77
Figura 3-18 – SPMMicro da SensL com 1 mm de diâmetro	78
Figura 3-19 – Variação do ganho do detector SPMMicro com amplificador de transimpedância em função da tensão de polarização para uma radiância de $4,63\text{E-}07 \text{ W/m}^2.\text{sr}$	81
Figura 3-20 – Integração do sinal obtido pelo detector SPMMicro com amplificador de transimpedância em função da radiância da fonte	81
Figura 3-21 – Exemplo do sinal obtido pelos detectores SPMMicro e SPMMini equipados com as respectivas placas de amplificador de transimpedância..	82
Figura 3-22 – Variação do ruído com a tensão de polarização para o detector SensL SPMMicro com amplificador de transimpedância.....	83
Figura 3-23 – Variação do ganho do detector SPMMini em função da tensão de polarização para uma radiância de $1,85\text{E-}06 \text{ W/m}^2.\text{sr}$	84
Figura 3-24 – Integração do sinal obtido pelo detector SPMMini em função da radiância da fonte	84
Figura 3-25 – Variação do NEP em função da tensão de polarização para o detector SensL SPMMini	85
Figura 3-26 – Variação ganho do detector MPPC da Hamamatsu em função da tensão de polarização para uma radiância de $2,21\text{E-}06 \text{ W/m}^2.\text{sr}$	86
Figura 3-27 – Variação do sinal óptico obtido com o detector MPPC da Hamamatsu em função da radiância da fonte	87
Figura 3-28 – Secção de resposta linear do MPPC da Hamamatsu.....	87
Figura 3-29 – Variação do NEP em função da tensão de polarização para o detector MPPC da Hamamatsu.....	88

Figura 3-30 – Variação do ganho do detector SPMMicro em função da tensão de polarização para uma radiância de $1,74\text{E-}06 \text{ W/m}^2.\text{sr}$	89
Figura 3-31 – Variação do sinal óptico obtido com o detector SPMMicro em função da radiância da fonte	89
Figura 3-32 – Secção de resposta linear do SPMMicro (TO18) da SensL	90
Figura 3-33 – Variação do NEP em função da tensão de polarização para o detector SPMMicro (TO18) da SensL.....	90
Figura 3-34 – Curva de sensibilidade espectral relativa para o detector SPMMicro (TO18) de SensL	91
Figura 3-35 – Protótipo da placa de circuito integrado que aloja o detector óptico.....	92
Figura 3-36 – Variação das contagens de fundo com a temperatura para o detector SensL SPMMicro (TO18).....	93
Figura 3-37 – Diagrama do sistema de concentrador RR ideal obtido do programa Pre-designer da Linos Photonics.	94
Figura 3-38 – Lentes escolhidas para usar como concentrador óptico	95
Figura 3-39 – Curva de transmissão de Optical Crown Glass com 10mm de espessura	95
Figura 3-40 – Curva de transmissão de vidro BK7 com 10mm de espessura.....	96
Figura 3-41 – Princípio de detecção de líquido num capilar utilizando a diferença de índices de refração. (a) Capilar cheio de ar dispersa a luz. (b) Capilar cheio de líquido foca a luz [61]	98
Figura 3-42 – O fototransistor funciona em configuração de emissor comum. O capilar cheio de líquido transmite a luz infravermelha melhor que o capilar cheio de ar. Deste modo a voltagem de saída para a água é mais baixa $V_W < V_A$	99
Figura 3-43 – Exemplo do resultado obtido pelo sistema de calibração de microbombas	100
Figura 3-44 – Curva de calibração da bomba peristáltica do laboratório	101
Figura 3-45 – Curva de calibração para concentrações de peróxido de hidrogénio.....	102
Figura 4-1 – Comparativo entre os detectores testados	104
Figura 4-2 – Fotodiodo Hamamatsu S5821	108
Figura 4-3 – Proposta de desenho para o equipamento desenvolvido pela Lumisense Lda.	108

Índice de tabelas:

Tabela 3-1 – Valores de ganho para as respectivas voltagens de controlo	67
Tabela 3-2 – Resultados do cálculo da radiação das reacções de luminol com peróxido de hidrogénio.....	69
Tabela 3-3 – Resultados obtidos do teste de lentes como concentrador óptico.	96

Resumo

Um biossensor pode ser definido como um sistema contendo um elemento biológico capaz de reconhecer um analíto particular e converter a presença e concentração deste com um sistema transdutor, num sinal eléctrico através da adequada combinação da interface biológica de reconhecimento. Esse processo de conversão pode passar pela emissão de luz, por quimioluminescência (CL) que por seu lado pode ser electroquimicamente catalisada ou seja electroquimioluminescência (ECL).

Este trabalho aborda a selecção e implementação de sensores ópticos de baixo custo para utilização na detecção de luz de muito baixa intensidade em reacções de ECL e está dividido em duas partes, a primeira refere-se à quantificação da luz emitida nestas reacções de ECL utilizando um fotomultiplicador, a segunda visa o estudo e caracterização de fotomultiplicadores de silício, SiPM, capazes de substituir a utilização de fotomultiplicadores tradicionais neste tipo de aplicação. O estudo destes fotomultiplicadores de silício é feito de modo a obter dados relativamente ao seu funcionamento, à electrónica necessária, ao nível de contagens de fundo, ao ganho intrínseco e limites de detecção. Com base neste estudo o trabalho visa a escolha de um destes detectores para implementação num dispositivo portátil de análise que utiliza este método de electroquimioluminescência.

Palavras-chave: Sensores ópticos; Fotomultiplicadores de silício; SiPM; Electroquimioluminescência.

Abstract

A biosensor can be defined as a system containing a biological element capable of recognizing a particular compound and converting its presence and concentration with a transducer system, into an electrical signal through the adequate combination of the recognition biological interface. This process of conversion may involve the emission of light, quimioluminescence (CL) that can be electrochemically catalised, electrochemioluminescence (ECL).

The purpose of this work is the selection and implementation of low cost optical sensors for use in low light sensing in ECL. The work is divided in two parts, the first refers to the quantification of the light emission in ECL reactions trough the use of a photomultiplier tube. The second part refers to the study and characterization of silicon photomultipliers (SiPM) capable of substitution of regular photomultiplier tubes in this kind of application. The study of these silicon photomultipliers is done in order to obtain data relative to their operation, electronics necessary to its correct functioning, dark counts, gain and minimum detection limits. Using the information gathered during this study, this work aims at the selection of one of these SiPM for implementation in a portable device witch uses ECL as a method of analysis.

Keywords: Optical sensors; Silicon photomultiplier; SiPM; Electrochemioluminescence.

1. A Lumisense Lda.

Um biossensor pode ser definido como um sistema contendo um elemento biológico capaz de reconhecer um analíto particular e converter a presença e concentração deste com um sistema transdutor, num sinal eléctrico através da adequada combinação da interface biológica de reconhecimento.

O desenho de sistemas para biossensores requer um método de imobilização versátil que se possa adaptar a diferentes enzimas (mantendo a sua actividade biológica) associado a um transdutor simples que permita a concomitante detecção.

O modo operativo do biossensor em desenvolvimento na Lumisense Lda consiste na oxidação enzimática do substrato com produção de peróxido de hidrogénio (H_2O_2), o qual reage com o luminol resultando na emissão de luz (quimioluminescência, CL). O biossensor será construindo com as enzimas e luminol imobilizados, num módulo de estado sólido. As reacções de CL são electroquimicamente catalisadas (electroquimioluminescência; ECL).

A detecção da luz emitida é feita com recurso a um fotomultiplicador com resultados satisfatórios e lineares, já confirmados em laboratório, em reacções de ECL. O desenvolvimento realizado na Lumisense Lda visa o fabrico de um aparelho portátil para realizar as análises, para tal, a empresa acha necessário reduzir a dimensão e o custo do detector óptico a implementar no dispositivo. Este trabalho visa o estudo de um substituto para as funções realizadas pelo fotomultiplicador levando em conta as restrições impostas pela portabilidade do aparelho, isto é, de dimensão, custo e consumo energético. Para este propósito foram escolhidos detectores de silício conhecidos como fotomultiplicadores de silício ou SiPM. Para a realização deste estudo é também necessário proceder à montagem e teste da electrónica necessária ao funcionamento correcto e estável destes detectores, mantendo em mente as restrições de portabilidade e baixo consumo.

2. Introdução teórica

2.1. *Electroquimioluminescência*

A electroquimioluminescência (ECL), tem-se tornado num valioso método de detecção em química analítica [1-5]. Esta envolve a geração de espécies na superfície de um eléctrodo que passam por um processo de reacções de transferência de electrões para formar estados excitados que emitem luz.

A ECL permite a detecção de analitos em concentrações muito baixas numa grande gama linear. A ausência de uma fonte de luz de excitação produz um sinal com pouco fundo permitindo uma detecção muito sensível sem recorrer a instrumentação dispendiosa. A iniciação electroquímica da reacção ECL introduz também um grande controlo temporal sobre a reacção. A selectividade e sensibilidade podem ser optimizadas pela escolha adequada de material, tamanho e posição dos eléctrodos.

O uso de ECL no desenvolvimento de biosensores tem a capacidade de diferenciar entre interferentes electroquímicos mais comuns observados em sensores que se baseiam apenas em electroquímica [6,7].

Os biosensores que se baseiam na ECL do luminol são particularmente vantajosos devido à estabilidade e baixo custo dos reagentes quando comparados com outros reagentes de quimioluminescência (CL), mesmo considerando o seu consumo irreversível. O processo baseia-se no peróxido de hidrogénio produzido no decurso de reacções catalisadas por oxidases e na reacção envolvida de reacção ECL com o luminol para gerar um sinal luminoso proporcional à concentração de substrato numa gama definida. Tais sistemas são acima de tudo interessantes uma vez que se podem estender à detecção de muitas substâncias seleccionando a enzima (oxidase) apropriada [3].

O maior problema na detecção em ECL é atingir as condições experimentais, favoráveis para ambas as reacções electroquímicas e de CL, que levem à produção óptima de luz. A selecção de condições como a força iónica e pH é ainda mais complicada quando a solução tem também de suportar uma reacção enzimática. Normalmente é necessário um meio alcalino para que a reacção CL catalisada de peróxido com luminol ocorra em condições óptimas, e a emissão de luz e eficiência decresce dramaticamente quando o pH é reduzido para o valor neutro que é geralmente

necessário para a máxima actividade da enzima oxidase, o que implica a necessidade de atingir um compromisso entre as condições necessárias [4].

A quimioluminescência electrogerada ou electroquimioluminescência (ECL) tem-se tornado nos últimos anos num importante e valioso método de detecção em química analítica, permitindo a detecção de analitos em baixas concentrações [8-10].

Electroquimioluminescência é a luminescência gerada pelo relaxamento de moléculas no estado excitado produzidas na reacção iniciada por via electroquímica [8]. A ECL permite combinar as vantagens da quimioluminescência (CL), elevada sensibilidade, baixo sinal de fundo e simplicidade, com a possibilidade de localização espacial, selectividade e controlo sobre a reactividade, que é promovida pela utilização de técnicas electroquímicas para iniciar a reacção de luminescência na superfície do eléctrodo [8,11]. Exemplos de aplicação da ECL incluem esquemas de detecção simples em sistemas em fluxo como HPLC, FIA, imunoensaios, ensaios enzimáticos e baseados em sondas de ADN em que o luminol tem sido usado [8,11-13].

O luminol (Lum) ou 3-aminofthalhidrazina é um derivado da anilina, cuja estrutura se encontra representada na Figura 2-1 [12]. Este é um composto quimioluminescente típico, sendo um dos primeiros a ser conhecido [14]; apresenta elevada eficiência de luminescência e sendo o primeiro e mais importante reagente usado em estudos de electroquimioluminescência [15].

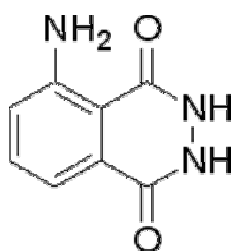


Figura 2-1 – Estrutura do Luminol

A reacção de ECL do luminol com o peróxido de hidrogénio em meio alcalino ilustrada na Figura 2-2 envolve a desprotonação do luminol com a formação do anião que é electroquimicamente oxidado [8,10,16]. A subsequente oxidação, do composto diazo resultante, na presença de peróxido de hidrogénio dá origem ao 3-aminofthalato no

estado excitado. Dependendo do potencial aplicado estão envolvidos na electro-oxidação do luminol diferentes passos mecanísticos. O peróxido de hidrogénio pode participar na forma de anião peróxido, HOO^- , ou como radical superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$ electroquimicamente formado [8,10,16].

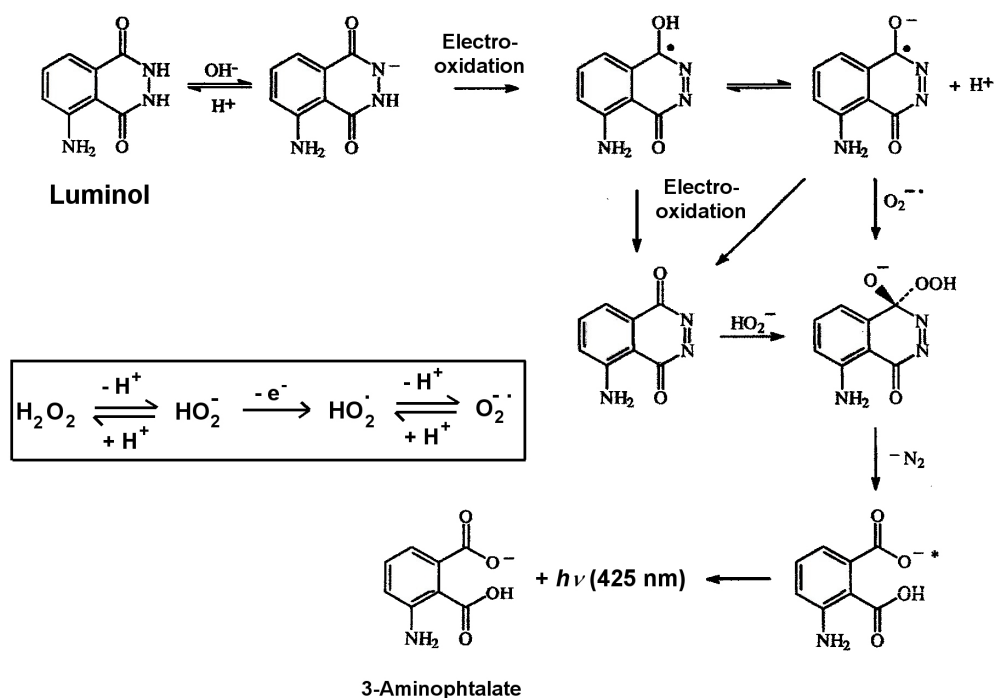


Figura 2-2 – Representação esquemática da reacção de ECL do luminol em meio alcalino [1,3].

Diversos compostos têm sido usados como catalisadores de luminescência do luminol, entre eles encontram-se o ferroceno e derivados, iões metálicos e anilina e seus derivados [11,17,18]. Diversos catalisadores electrogerados que promovem a reacção convencional de CL podem ser usados para aumentar a ECL do sistema luminol/peróxido de hidrogénio [15]. Sanchez *et al.* [19] propõem um mecanismo de aumento de quimioluminescência do luminol através da formação de um radical do intensificador (I^\bullet) que reagindo com o luminol deve estar na origem desse efeito. Nesse estudo, é reportado que a anilina, assim como os seus derivados do *para*-fenol, apresentam um efeito intensificador.

2.2. Radiometria

Radiometria é um sistema de conceitos, terminologia, relações matemáticas, instrumentos de medida e unidades de medida planeados para descrever e medir radiação e a sua interação com a matéria. Embora os conceitos de radiometria possam ser usados para descrever radiação nuclear, incluindo campos de fluxo de partículas carregadas, estes são geralmente apenas usados para radiação electromagnética.

A radiometria lida com a distribuição da radiação no espectro electromagnético, esta distribuição é chamada de distribuição espectral ou espectro. Na Figura 2-3 está ilustrado o espectro electromagnético com legenda para várias porções do espectro de interesse para diferentes campos de estudo [20].

Em radiometria existem quatro quantidades que são fundamentais. Estas e as suas unidades no sistema internacional (SI) são:

Fluxo radiante Φ , em watts;

Irradiância E , em watts/m^2 ;

Intensidade radiante I , em watts/sr ;

Radiância L , em $\text{watts}/(\text{sr.m}^2)$.

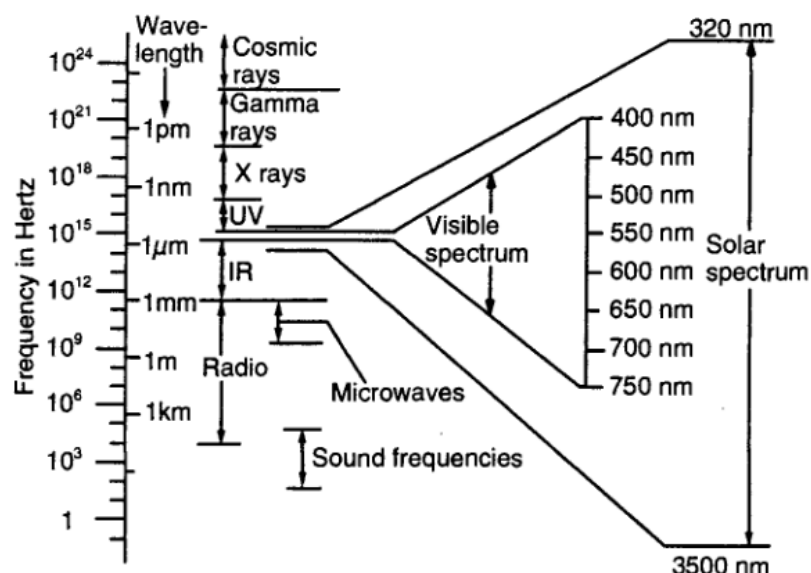


Figura 2-3 – Porções do campo electromagnético de interesse para vários campos de estudo.

“UV” refere-se a ultravioleta e “IR” a infravermelho [20].

Fluxo radiante é também denominado por potência radiante uma vez que dimensionalmente o é. Existe uma quantidade adicional, energia radiante, que é necessária para a definição de fluxo radiante e das restantes quantidades listadas acima.

Energia radiante Q , é a quantidade de energia que se propaga para, através, ou que emerge de, uma superfície com uma determinada área num dado período de tempo. Todos os comprimentos de onda contidos na radiação estão incluídos. A unidade é o joule (J) [20,21].

Fluxo (potência) radiante Φ , é fluxo de energia radiante por unidade de tempo, a sua unidade é o watt, ou seja, joule por segundo ($J.s^{-1}$). A equação que o define é:
 $\Phi = dQ/dt$ [20,21].

Irradiância E , é a quantidade de fluxo radiante por unidade de área numa superfície na qual é incidente, passa por, ou emerge de, um ponto na superfície especificada. Todas as direcções no ângulo sólido hemisférico acima ou abaixo do ponto na superfície devem ser incluídos. A unidade de irradiância é o watt por metro quadrado ($W.m^{-2}$) e a equação que a define é: $E = d\Phi/ds_0$. Onde $d\Phi$ é um elemento de fluxo radiante e ds_0 é um elemento de área da superfície. A irradiância é função da posição na superfície.

A irradiância que sai de uma superfície é denominada por emitância M , e tem as mesmas unidades e equação que a define [20,21].

Intensidade radiante I , é o fluxo radiante por unidade de ângulo sólido que incide em, passa por, ou emerge de, um ponto no espaço e se propaga numa direcção específica. As unidades são watts por steradiano ($W.sr^{-1}$) e equação que a define é:
 $I = d\Phi/d\omega$ [20,21].

Radiância L , é o fluxo radiante por unidade de área projectada e por unidade de ângulo sólido incidente em, que passa por, ou emerge de, numa direcção específica de um ponto específico numa superfície. As suas unidades são o watt por metro quadrado por steradiano ($W.(m^2.sr)^{-1}$) e a equação que a define é:
 $L = d^2\Phi/d\omega ds = d^2\Phi/(d\omega ds_0 \cos \theta)$

onde $ds = ds_0 \cos \theta$ é a projecção da área ds_0 na superfície que contém o ponto onde está a ser definida a radiância, projectada na direcção de propagação para um plano perpendicular a esta. $d\omega$ é o elemento de ângulo sólido na direcção especificada e θ é o ângulo entre a direcção de propagação e a normal à superfície no ponto especificado. Na Figura 2-4 encontra-se um esquema da geometria para a definição de radiância [20,21].

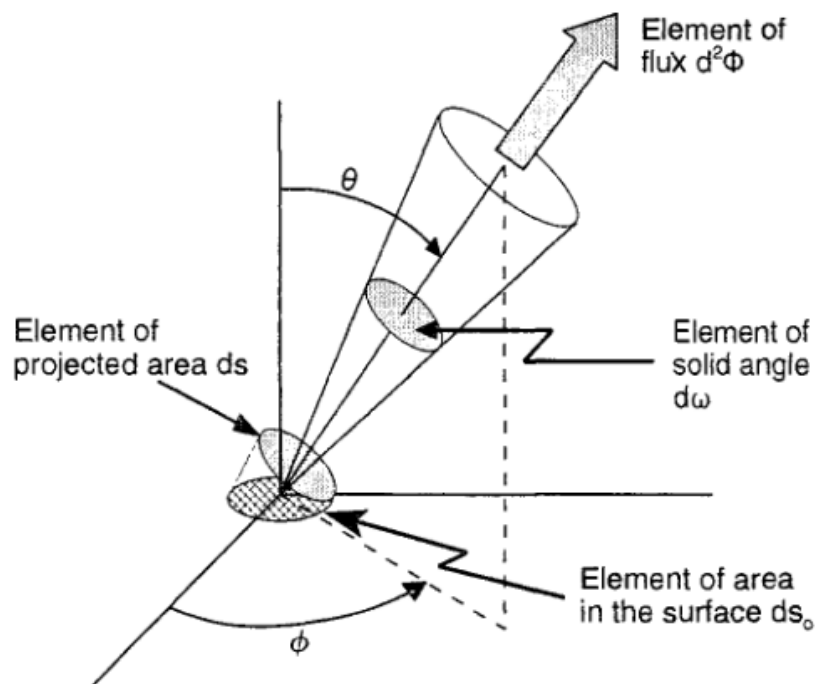


Figura 2-4 – Geometria para a definição de radiância [20].

Fonte lambertiana:

Em radiometria existe a necessidade de um conceito importante, qualquer superfície, real ou imaginária, cuja radiância seja independente da direcção é um radiador lambertiano, porque obedece à lei dos co-senos de Lambert. Esta lei diz que a intensidade radiante observada de um radiador lambertiano é directamente proporcional ao co-seno do ângulo θ entre a linha de visão do observador e a normal à superfície: $I(\theta) = I(0) \cos \theta$. A consequência mais importante da lei dos co-senos de Lambert é de que a radiância deste tipo de superfície é constante independentemente da direcção de observação, por isto, um radiador lambertiano pode ser visto como uma janela para um fluxo radiante isotrópico [20].

Transferência de fluxo:

Considere-se uma fonte lambertiana finita e um ponto de observação a uma distância H . Supondo que apenas se está interessado na irradiância no ponto P numa superfície paralela à fonte. A situação está esquematizada na Figura 2-5, onde o fluxo para P provém de uma fonte finita a uma distância H .

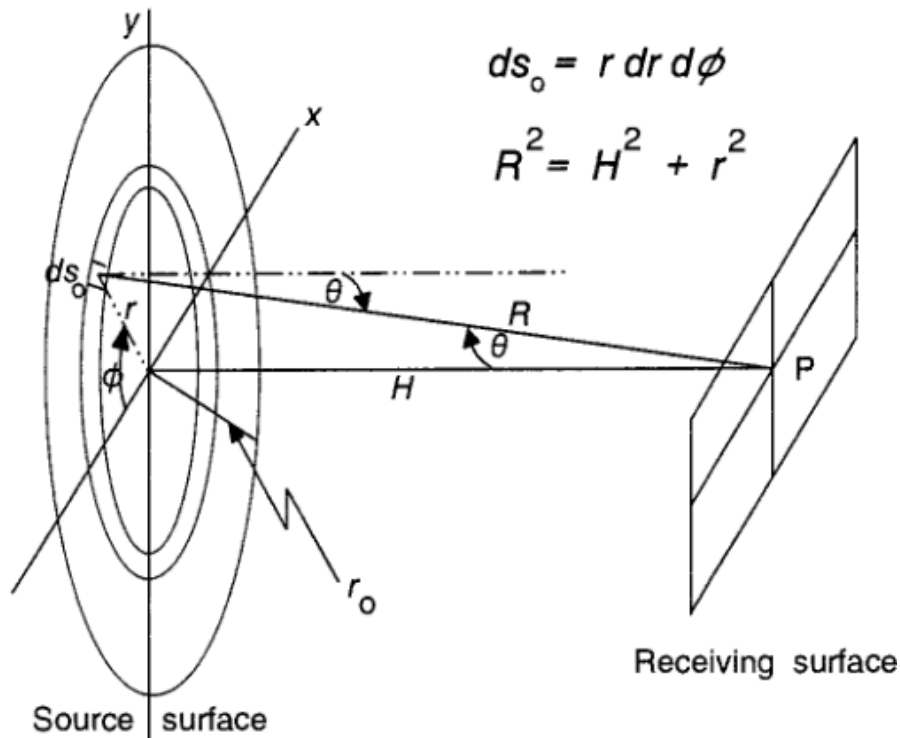


Figura 2-5 – Configuração para transferência de fluxo luminoso entre uma fonte finita e uma superfície paralela a esta [20].

Olhando para um elemento infinitesimal de área ds_0 dentro de uma fonte planar com a forma de um disco de raio r_0 , o ponto de observação P fica na perpendicular à fonte que passa pelo seu centro, onde é colocada a origem de um sistema de eixos ordenados no plano da fonte. O elemento de irradiância no ponto P , causado pelo elemento ds_0 na fonte, a uma distancia R é dada por:

$$dE = \frac{L ds_0 \cos^2 q}{R^2}$$

O termo em \cos^2 deve-se a que o ângulo entre a linha de visão e a perpendicular à superfície quer da fonte quer do receptor serem iguais. Da figura também se retira que:

$$ds_0 = r dr df$$

$$R^2 = h^2 + r^2$$

e o integral correspondente à transferência de fluxo é dado por:

$$E = L \int_0^{2p} \int_0^{r_0} \frac{r \cos^2 q}{H^2 + r^2} dr df$$

onde r_0 define o raio máximo da fonte. No entanto,

$$r = H \tan q$$

Logo é necessário exprimir θ em função de r ou r em função de θ para resolver o integral. Escolhendo a última, substituímos r por $H \tan \theta$ e dr por $d(H \tan \theta)$ obtendo

$$E = 2pL \int_0^{q_0} \frac{H \tan q \cos^2 q}{H^2 + h^2 \tan^2 q} d(H \tan q)$$

como

$$d(H \tan q) = H \sec^2 q dq$$

de modo a que

$$E = 2pL \int_0^{q_0} \frac{\tan q}{1 + \tan^2 q} dq$$

Podemos transformar o integrando numa forma mais fácil de integrar substituindo $\tan \theta$ por $\sin \theta / \cos \theta$ e multiplicando o integrando por $\cos^2 \theta / \cos^2 \theta$ para ficar com

$$\frac{\tan q}{1 + \tan^2 q} = \sin q \cos q$$

A equação fica:

$$E = 2pL \int_0^{q_0} \sin q \cos q dq = pL \sin^2 q$$

O que dá um resultado razoável, vai para zero quando θ_0 tende para zero e aproxima-se de πL quando θ_0 se aproxima de 90° (ou seja uma fonte infinita) [20].

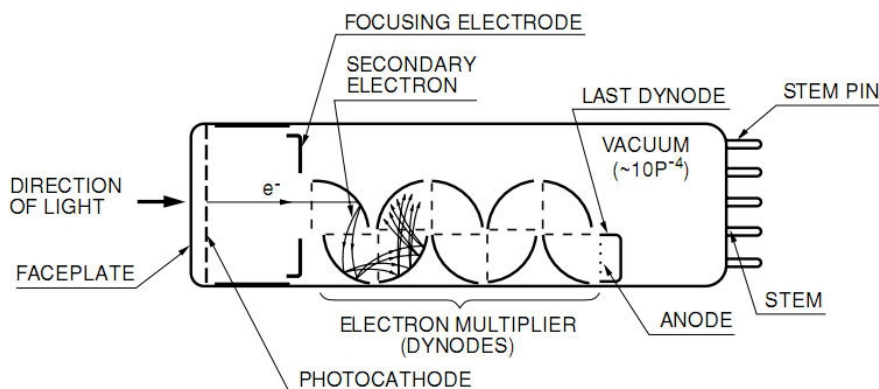
2.3. *Fotomultiplicador*

O tubo fotomultiplicador é um detector óptico fotemissivo no qual a radiação é absorvida por uma superfície fotossensível que normalmente contém metais alcalinos (Césio, Sódio ou Potássio). Quantas de luz incidente geram fotoelectrões, através do efeito fotoelétrico, que são colectados por um ânodo polarizado positivamente. A isto chama-se um foto tubo de díodo, que pode ser considerado a base para o funcionamento de um tubo fotomultiplicador pela adição de uma série de dínodos polarizados que servem de multiplicadores de emissão secundária [22].

Em regiões espectrais nas quais a eficiência quântica é elevada ($\lambda < 550\text{nm}$), os detectores fotoemissivos podem considerar-se praticamente ideais, a sensibilidade é alta o suficiente para a contagem de fótons individuais. A amplificação não degrada o rácio de sinal ruído e a área sensível é convenientemente grande. O tempo de resposta do sinal do fotomultiplicador pode ser da ordem dos 0,1ns e a sensibilidade pode ser melhorada por arrefecimento do detector [23].

Modo de funcionamento:

Um tubo fotomultiplicador é um tubo de vácuo que consiste de, uma janela de entrada, um fotocátodo, eléctrodos de focagem, um multiplicador de electrões e um ânodo normalmente selados num tubo em vácuo. Na Figura 2-6 é possível ver o esquema de um fotomultiplicador.



THEV3_0201EA

Figura 2-6 – Esquema de funcionamento de um tubo fotomultiplicador [24]

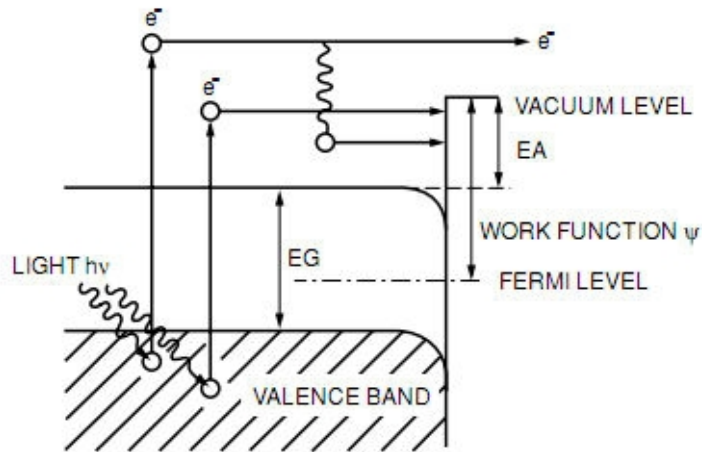
A luz que penetra um tubo fotomultiplicador é detectada e produz um sinal de saída pelo seguinte processo:

- 1 – A luz atravessa a janela de entrada.
- 2 – A luz excita eléctrodos no fotocátodo de modo a emitir fotoelectrões para o vácuo por efeito fotoelétrico externo.
- 3 – Os electrões são acelerados e focados, pelos eléctrodos de focagem, para o primeiro dínodo onde são multiplicados por meio de emissão secundária de electrões. Esta emissão secundária é repetida em cada um dos sucessivos dínodos.
- 4 – Os electrões secundários multiplicados emitidos pelo último dínodo são finalmente colectados pelo ânodo. [24,25]

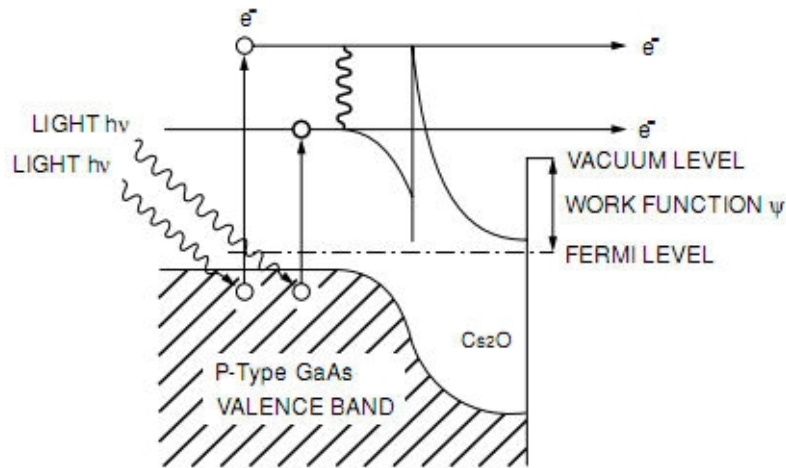
Emissão de fotoelectrões: A emissão fotoelétrica está classificada como efeito fotoelétrico externo no qual fotoelectrões são emitidos para o vácuo a partir de um material e efeito fotoelétrico interno no qual fotoelectrões são excitados para a banda de condução de um material. No fotocátodo ocorre o primeiro efeito, o segundo é representado pelos efeitos fotocondutivo ou fotovoltáico.

Uma vez que o fotocátodo é um semicondutor o processo pode ser descrito utilizando o modelo de bandas de energia como se mostra na Figura 2-7 (a) fotocátodo alcalino e (b) fotocátodo semicondutor do tipo III-V.

(a) Fotocátodo alcalino



(b) Foto cátodo semiconductor III-V



THBVS_0202EA

Figura 2-7 – Diagrama de bandas de energia para o fotocátodo [25]

Num modelo de bandas de energia para um semiconductor existe: uma banda de energia proibida, ou hiato de energia, o qual não pode ser ocupado por electrões; a afinidade electrónica, que é um intervalo entre a banda de condução e a barreira do nível de vácuo (vacuum level); a função de trabalho (ψ) que é um nível energético entre o nível de Fermi e o nível de vácuo. Quando fotões atingem o fotocátodo, electrões na banda de valência absorvem a energia ($h\nu$) ficando num estado excitado que vão difundir para a superfície do fotocátodo. Se os electrões difundidos tiverem energia suficiente para passar o nível de vácuo, estes são emitidos para o vácuo como fotoelectrões. Este processo pode ser expresso por um processo estatístico, e a eficiência quântica $\eta(\nu)$, isto é, o rácio de electrões difundidos para fotões incidentes é dada por

$$h(\nu) = (1 - R) \frac{P_v}{k} \left(\frac{1}{1 + 1/kL} \right) P_s$$

Onde:

R – Coeficiente de reflexão

k – Coeficiente de absorção total dos fotões

P_v – Probabilidade de que a absorção de luz possa excitar electrões para um nível superior ao nível de vácuo

L – Percurso médio de electrões excitados

P_s – Probabilidade de que os electrões que chegam à superfície do fotocátodo sejam libertados para o vácuo

ν – Frequência da luz

Na equação acima, se adequadamente escolhido o material, que determina os parâmetros R, k e P_v , os factores que dominam a eficiência quântica serão, L (percurso médio dos electrões excitados) e P_s (probabilidade dos electrões serem emitidos para o vácuo). L torna-se maior com o uso de um cristal mais adequado e P_s depende grandemente da afinidade electrónica.

A Figura 2-7 (b) mostra o modelo de bandas de energia para um composto semiconductor III-V. Se uma camada superficial de material electropositivo, como por exemplo Cs_2O , for aplicada a este fotocátodo forma-se uma camada de depleção o que vai fazer com que esta estrutura de bandas seja deslocada para baixo. Esta deslocação pode tornar a afinidade electrónica negativa. Este estado é chamado de NEA (Negative Electron Affinity). O estado NEA aumenta a probabilidade (P_s) de que os electrões que atinjam a superfície do fotocátodo possam ser emitidos para o vácuo. Em particular, melhora a eficiência quântica para comprimentos de onda mais longos com uma energia de excitação menor. Para além disso aumenta o comprimento do percurso médio dos electrões excitados (L) devido à existência da camada de depleção.

Os fotocátodos podem ser classificados, pelo processo de emissão de fotoelectrões, nos modos de reflexão e transmissão. O fotocátodo de modo de reflexão é usualmente feito numa placa metálica e os fotoelectrões são emitidos na direcção oposta à da luz incidente. O fotocátodo em modo de transmissão é normalmente depositado na forma de um filme fino sobre uma placa de vidro que é opticamente transparente. Os fotoelectrões são emitidos na mesma direcção que a luz incidente. O fotocátodo de

reflexão é maioritariamente utilizado em fotomultiplicadores de janela lateral que recebem a luz através da lateral da campânula de vidro enquanto que o fotocátodo de transmissão é utilizado em fotomultiplicadores de tipologia “*head-on*” que detectam a luz incidente através da ponta de uma campânula cilíndrica.

O comprimento de onda de resposta máxima e o maior comprimento de onda detectável (comprimento de onda de corte) são determinados pela combinação de metais alcalinos usados para o fotocátodo e o seu processo de fabrico. Como designação internacional, a sensibilidade do fotocátodo em função do comprimento de onda está registado como um número “S” pela JEDEC (Joint Electron Devices Engineering Council). Este número “S” indica a combinação de uma combinação de material para o fotocátodo e para a janela e actualmente estão registados números de S-1 a S-25. No entanto, os números, para além dos S-1, S-11, S-20 e S-25 são raramente utilizados [25].

Trajectória dos electrões: De forma a colectar eficientemente fotoelectrões e electrões secundários num dínodo, e também para minimizar a divergência temporal no tempo de trânsito dos electrões, o desenho dos eléctrodos tem de ser optimizado por análise da trajectória dos electrões.

O movimento dos electrões dentro de um fotomultiplicador é influenciado pelo campo eléctrico que é dominado pela configuração dos eléctrodos, arranjo espacial e também pela voltagem aplicada ao eléctrodo. A análise numérica da trajectória dos electrões é feita recorrendo a computadores de grande capacidade e muito rápidos. Este método divide a área a ser analisada numa espécie de padrão de grelha de forma a introduzir as condições fronteira, e é obtida uma aproximação repetindo a computação até que o erro convirja para um nível pré determinado. Resolvendo a equação para o movimento baseado na distribuição de potencial usando este método, pode prever-se a trajectória dos electrões.

Ao desenhar um fotomultiplicador, a trajectória dos electrões do fotocátodo para o primeiro dínodo, deve ser desenhada tendo em consideração a forma do fotocátodo (planar ou esférica), a forma e disposição dos eléctrodos de focagem e a voltagem aplicada, de forma a que os electrões emitidos pelo fotocátodo sejam eficientemente focados no primeiro dínodo. A eficiência de colecção do primeiro dínodo é o rácio entre o número de electrões que atingem a área efectiva do primeiro dínodo e o número de fotoelectrões emitidos. Este valor é normalmente superior 60 até 90 %. Para algumas

aplicações nas quais o tempo de trânsito dos electrões tem de ser minimizado, o eléctrodo deve ser desenhado não só para configuração óptima mas também para campos eléctricos mais elevados que os usuais.

A secção de dínodos é normalmente composta por vários, podendo ir acima dos dez, estágios de eléctrodos de emissão secundária (dínodos) com uma superfície curva. Para melhorar a eficiência de colecção de cada dínodo e minimizar a divergência no tempo de trânsito dos electrões, a configuração e arranjo espacial devem ser determinados pela análise da trajectória dos electrões. O arranjo espacial deve ser feito de modo a prevenir que iões ou fotões possam realizar o percurso inverso ao planeado.

Além destas, várias outras características de um fotomultiplicador podem ser calculadas por simulação computadorizada. Por exemplo, a eficiência de colecção, uniformidade, e tempo de trânsito dos electrões podem ser calculados usando uma simulação de Monte Carlo colocando as condições iniciais de fotoelectrões e electrões secundários. Isto permite a avaliação colectiva de fotomultiplicadores. As figuras 2-8, 2-9 e 2-10 mostram em corte fotomultiplicadores com configurações de dínodos em: jaula circular (*circular-cage*); caixa e grelha (*box-and-grid*); e de focagem linear (*linear-focused*) respectivamente, e mostra também as trajectórias típicas dos electrões [25].

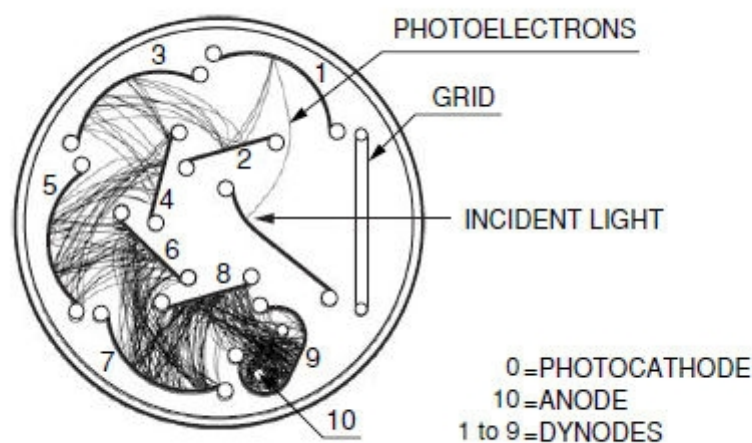


Figura 2-8 – PMT do tipo *circular-cage* [25]

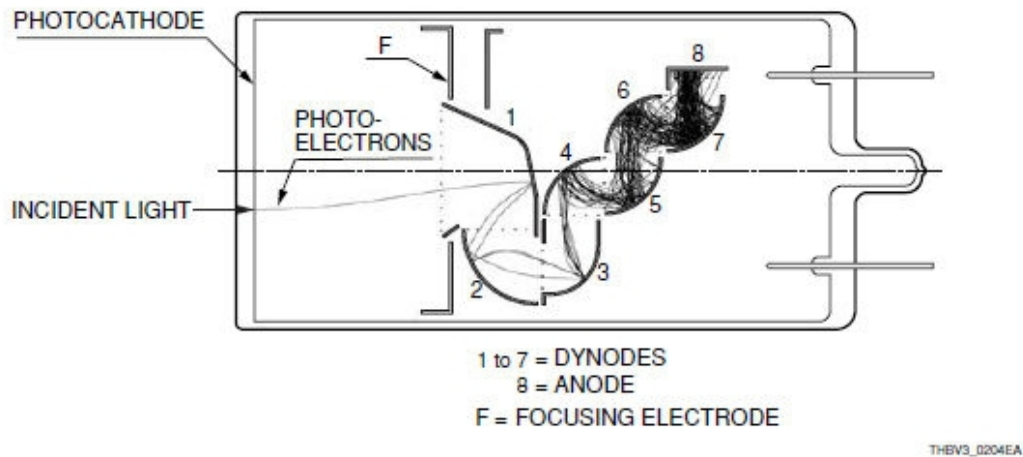


Figura 2-9 – PMT do tipo *box-and-grid* [25]

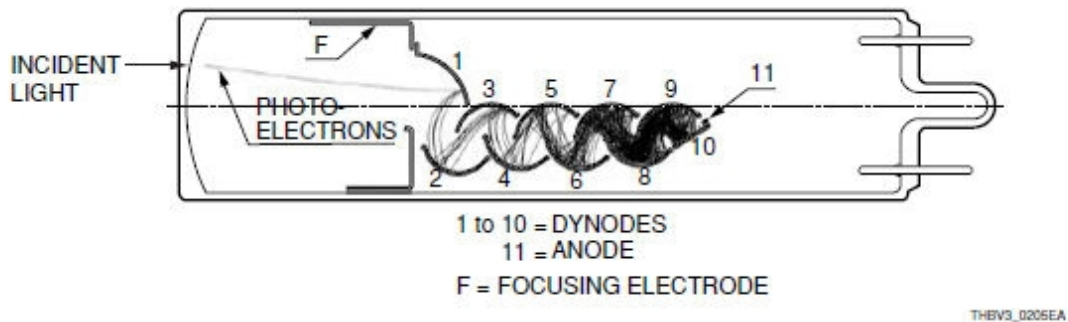
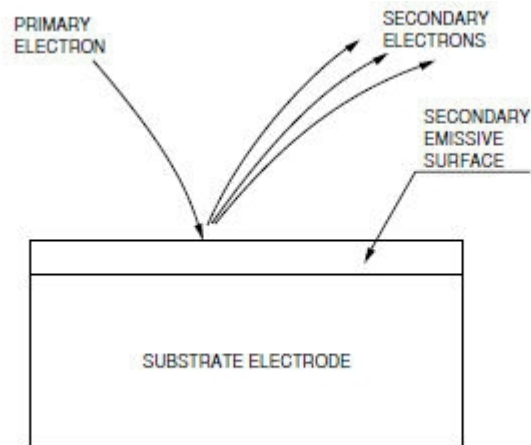


Figura 2-10 – PMT do tipo *linear-focused* [25]

Multiplicador de electrões (secção dos dínodos): Como foi dito anteriormente, a distribuição do potencial e o arranjo dos eléctrodos está planeado para um desempenho óptimo. Foelectrões emitidos pelo fotocátodo são multiplicados pelo primeiro dínodo até ao último dínodo, com o ganho de corrente a ir dos 10 até valores como 10^8 vezes até serem direccionados para o ânodo.

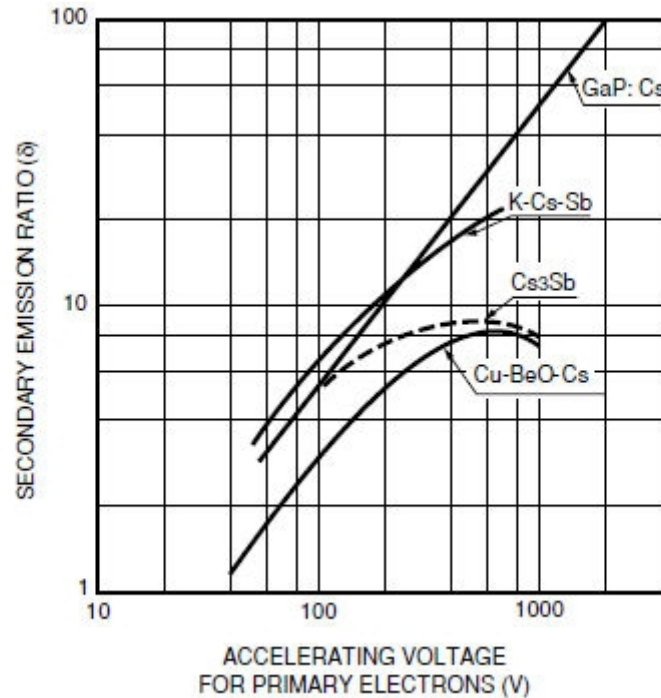
Os materiais de emissão secundária mais utilizados para o fabrico dos dínodos são antimónio alcalino, óxido de berílio (BeO), óxido de magnésio (MgO), fosforeto de gálio (GaP) e fosforeto de gálio e arsénico (GaAsP). Estes materiais são depositados sobre um eléctrodo substrato de níquel, aço inoxidável ou uma liga de cobre-berílio. A Figura 2-11 mostra o modelo da multiplicação por emissão secundária de um dínodo.



THBV3_0206EA

Figura 2-11 – Fenómeno de emissão secundária de um dínodo [25]

Quando um electrão primário com energia inicial E_p atinge a superfície de um dínodo, δ electrões secundários são emitidos. Este número δ de electrões secundários emitidos por electrão primário chama-se rácio de emissão secundária. A Figura 2-12 mostra o valor desta taxa δ para vários materiais de dínodo em função da voltagem de aceleração dos electrões primários.



THBV3_0207EA

Figura 2-12 – Rácio de emissão secundária [25]

Idealmente, a amplificação ou ganho de um fotomultiplicador com n estágios de dínodo e um rácio de emissão secundária média δ por estágio será de δ^n .

Devido à variedade de estruturas de dínodos e o seu ganho, resposta temporal e linearidade diferirem dependendo do número de estágios de dínodos e outros factores, a escolha óptima de tipo de dínodos tem de ser feita de acordo com a aplicação.

Ânodo: O ânodo do fotomultiplicador é um eléctrodo que colecta os electrões secundários multiplicados no processo de cascata através dos vários estágios de dínodos e proporciona a saída de sinal da corrente colectada para um circuito externo.

Os fotomultiplicadores têm a vulnerabilidade de serem mais sensíveis à temperatura que a maioria dos componentes electrónicos normais, logo a sua utilização deve ter em conta essa sensibilidade. Para medições precisas, à temperatura ambiente, o fotomultiplicador tem de ser utilizado com controlo de temperatura ou técnicas fotométricas comparativas para compensação dos desvios. No caso de controlo de temperatura é de salientar que o fotomultiplicador se encontra em vácuo, e a condução de calor através deste é lenta, pelo que é recomendável que este seja mantido à temperatura a que vai funcionar durante cerca de uma hora para que as suas características se tornem estáveis. As características de temperatura podem ser divididas na sensibilidade do ânodo, do cátodo (foto cátodo) e ganho (dínodo). As características de temperatura para a sensibilidade do cátodo são dependentes do comprimento de onda, em geral o coeficiente de temperatura pode variar significativamente de um valor negativo para positivo para o limite de comprimento de onda máximo. Pelo contrário as características de temperatura do ganho não têm virtualmente dependência do comprimento de onda ou da voltagem aplicada. A Figura 2-13 mostra a variação do coeficiente de temperatura em função do comprimento de onda para os principais fotomultiplicadores [25].

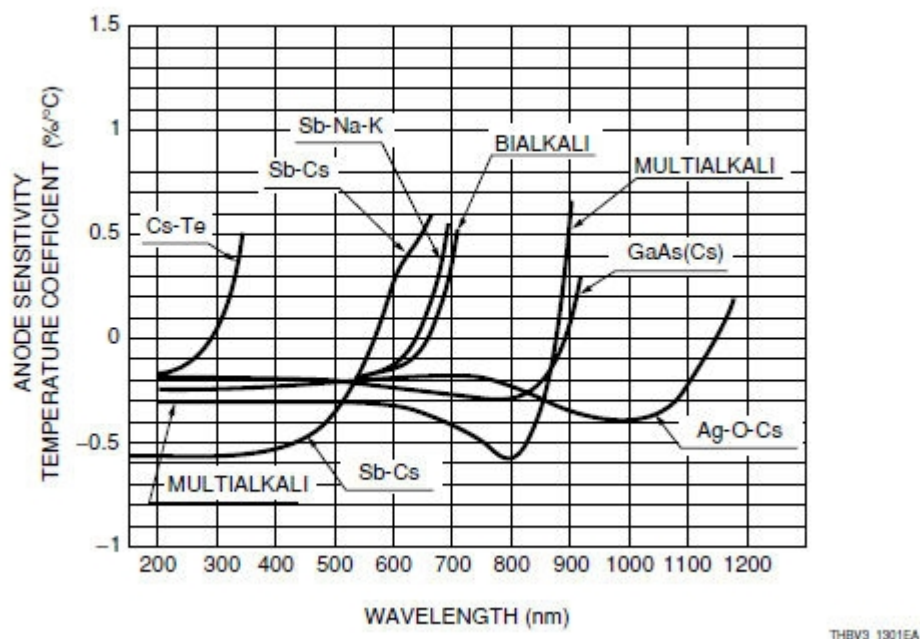


Figura 2-13 – Coeficientes de temperatura para os principais fotocátodos utilizados [25]

A utilização de fotomultiplicadores, com o foto cátodo a funcionar em modo de transmissão, a temperaturas muito baixas vai aumentar a resistência de superfície do cátodo e, conseqüentemente pode levar ao efeito de saturação da corrente do foto cátodo, o que pode levar à perda de linearidade do sinal de saída em função da luz incidente. Este efeito é particularmente visível em certos fotocátodos do tipo bialkali, o que leva à necessidade de precaução na utilização deste tipo de fotomultiplicadores [25].

Outro factor importante relativamente à utilização de fotomultiplicadores à temperatura ambiente é o aumento da “corrente escura” (*dark current*), ou seja, o sinal de corrente que tem origem nos fotoelectrões gerados termicamente no fotocátodo. Esta corrente deve-se ao facto de que o foto cátodo é composto por um material com um hiato de energia muito baixo, o que permite que a excitação térmica seja suficiente para a ejeção de electrões do foto cátodo sem necessidade de excitação por fotões que passem pela janela de entrada. Este fenómeno pode ser reduzido ou mesmo suprimido pela redução da temperatura de funcionamento do fotomultiplicador.

A presença de campos magnéticos é também um factor relevante ao funcionamento do fotomultiplicador porque os electrões viajam pelo vácuo, e a presença de campos magnéticos, ainda que pequenos como é o caso do campo magnético terrestre, vão influenciar a trajetória dos electrões. Este efeito é particularmente relevante em fotomultiplicadores nos quais a distância entre o fotocátodo e o primeiro

dínodo é grande ou em casos nos quais a área de colecção do primeiro dínodo é pequena face à área do fotocátodo. Para a maior parte dos fotomultiplicadores pode haver uma redução de até 50 por um campo magnético por uma densidade de fluxo magnético de 0,1 a alguns militesla. A sensibilidade é mais vulnerável a um fluxo magnético na direcção paralela à superfície da fotocátodo. Fotomultiplicadores de janela lateral sofrem menos dos efeitos de campos magnéticos porque a distância entre o fotocátodo e o primeiro dínodo é pequena, assim como no caso de fotomultiplicadores do tipo “*metal package*”. A Figura 2-14 mostra as características magnéticas de fotomultiplicadores com configurações típicas [25].

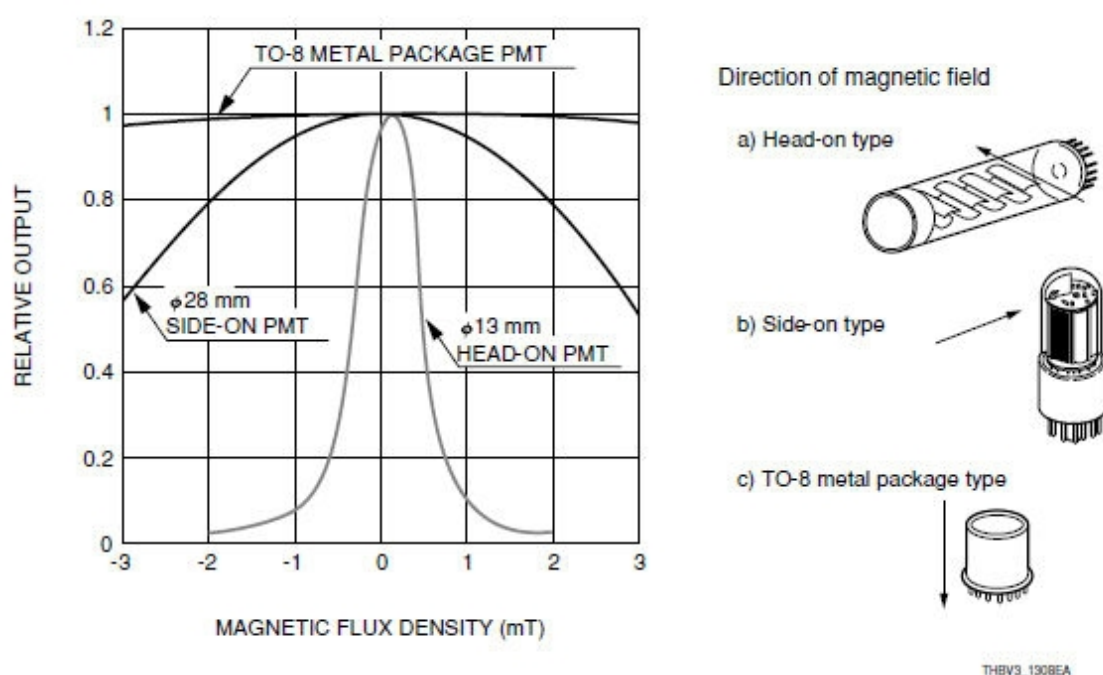


Figura 2-14 – Características magnéticas das principais configurações de fotomultiplicadores [25]

2.4. *Detectores ópticos de silício*

Os sensores ópticos de silício inserem-se no grupo de detectores foto condutivos, neste tipo de detectores a radiação é absorvida por um material foto condutivo, normalmente um semiconductor, quer sob a forma de filme ou em volume. Cada quanta incidente de luz pode libertar um par electrão-buraco ou um portador de carga ligado a impurezas do material aumentando assim a condutividade eléctrica. Estes dispositivos são operados em série com uma resistência de carga e uma voltagem de polarização. Como a impedância de foto condutores pode variar consideravelmente com o tipo de dispositivo e condições de operação de valores tão baixos quanto 50 ohms até 10^{14} ohms, o valor da resistência de carga e do pré-amplificador têm de ser apropriadamente escolhidos. Fotocondutores que utilizam a excitação de electrões da banda de valência para a banda de condução são designados por detectores intrínsecos, aqueles que funcionam excitando electrões para a banda de condução ou buracos para a banda de valência de um estado intermédio introduzido por uma impureza são designados por detectores extrínsecos. Detectores intrínsecos são mais comuns para comprimentos de onda mais curtos, até cerca de $20\mu\text{m}$, e os extrínsecos são mais comuns para maiores comprimentos de onda. Uma diferença chave entre detectores intrínsecos e extrínsecos é que os intrínsecos não necessitam de tanto arrefecimento para atingir a alta sensibilidade a uma dada banda espectral como os extrínsecos. Assim, detectores intrínsecos como o HgCdTe funcionam até 15 a $20\mu\text{m}$ a 77 K, enquanto que detectores extrínsecos com uma banda espectral de funcionamento semelhante têm de ser arrefecidos a temperaturas abaixo de 40 K.

Uma outra distinção que pode ser feita é se o material semiconductor tem um hiato de energia directo ou indirecto. Esta diferença torna-se mais relevante perto do limite de comprimentos de onda longos da resposta espectral onde detectores feitos de materiais de hiato directo como é o caso do InGaAs, InSb, ou HgCdTe têm uma frequência de corte mais abrupta que os de material de hiato indirecto como o silício e o germânio.

Fotocondutores podem ter uma elevada eficiência quântica da região do visível até comprimentos de onda do infra-vermelho longínquo mas com a falta da amplificação quase ideal dos fotomultiplicadores. São por este motivo mais

comummente utilizados na região espectral acima de $1\mu\text{m}$, região na qual não existem fotoemissores eficientes. Fotocondutores têm no entanto um ganho em corrente que é igual ao tempo de recombinação dividido pelo tempo de trânsito do portador maioritário. Este ganho em corrente leva a uma maior responsividade do que é possível com detectores foto voltaicos (sem fenómeno de avalanche). Para aplicações onde a detecção foto voltaica seja limitada pelo ruído de amplificação, a mais alta responsividade torna possível uma maior sensibilidade com o fotocondutor. Em geral, a utilização a temperaturas mais baixas está associada a maiores comprimentos de onda para suprimir ruído devido a transições induzidas termicamente entre níveis de energia próximos. Idealmente, são limitados pelo ruído de geração-recombinação dos portadores de carga gerados pelos fótons. O tempo de resposta é inferior a $1\mu\text{s}$ e em alguns casos o tempo de resposta pode ser inferior a 1ns para pequenos detectores. A resposta ao longo de um elemento fotocondutor pode ser não uniforme devido a mecanismos de recombinação nos contactos eléctricos, e este efeito pode variar com a polarização eléctrica aplicada [22,23].

2.4.1. Fotodíodos

Um fotodíodo baseia-se numa junção entre duas zonas de dopagem oposta num semiconductor. Estas zonas adjacentes criam uma região depletada de portadores de carga, produzindo uma alta impedância. No silício e no germânio, este arranjo permite a construção de detectores que trabalham em alta sensibilidade mesmo à temperatura ambiente. Em semicondutores cujos hiatos de energia permitam o funcionamento intrínseco na região de $1\text{-}15\mu\text{m}$, uma junção é necessária a maior parte das vezes para atingir uma boa performance a qualquer temperatura. Uma vez que este tipo de detectores funciona por meio de absorção intrínseca em vez de extrínseca, podem atingir elevadas eficiências quânticas em pequenos volumes. No entanto, não existem fotodíodos de elevada performance para comprimentos de onda maiores que aproximadamente $15\mu\text{m}$ devido à falta de semicondutores intrínsecos de alta qualidade com hiatos de energia muito baixos. As técnicas normais de fabrico de semicondutores permitem que os fotodíodos sejam construídos em arrays com muitos milhares, até mesmo milhões, de pixels. Os fotodíodos são os detectores tipicamente escolhidos para

1-6 μm e são normalmente úteis, não só a comprimentos mais longos do infravermelho mas também no visível e no ultravioleta próximo.

Os díodos são fabricados fazendo crescer regiões dopadas opostamente adjacentes uma à outra numa peça única de material ou implantando iões de impurezas de tipo oposto do dominante do material usando um acelerador de iões. O material do tipo n tem um excesso (e o de tipo p tem uma deficiência) de electrões comparativamente com os necessários à formação das ligações cristalinas. Como resultado disto, se a excitação térmica for adequada para os libertar, electrões perto da junção entre os dois tipos de dopagem difundem do material do tipo n para o de tipo p onde se combinam com os buracos presentes, criando uma região espacial, a qual tem uma carga total negativa no caso do tipo p e uma carga total positiva no material tipo n. Este processo é ilustrado na figura 2-12. A região na qual as cargas difundiram da região n para a de tipo p tem quase totalmente ligações completas e uma depleção de potenciais portadores de carga, criando uma elevada resistência nessa região.

A difusão de cargas na junção é auto limitada já que essa difusão vai criar uma diferença de potencial através da junção, que é oposta à difusão de electrões adicionais para o material de tipo p. A voltagem para a qual existe um equilíbrio é o potencial de contacto, V_0 . O material de cada lado da região de depleção tem uma resistência eléctrica relativamente pequena devido à dopagem, e consequentemente, não há praticamente diferença de potencial através desta, praticamente toda a diferença de potencial aparenta estar na junção. O diagrama de níveis energéticos e de potencial encontra-se na Figura 2-16 [26-28].

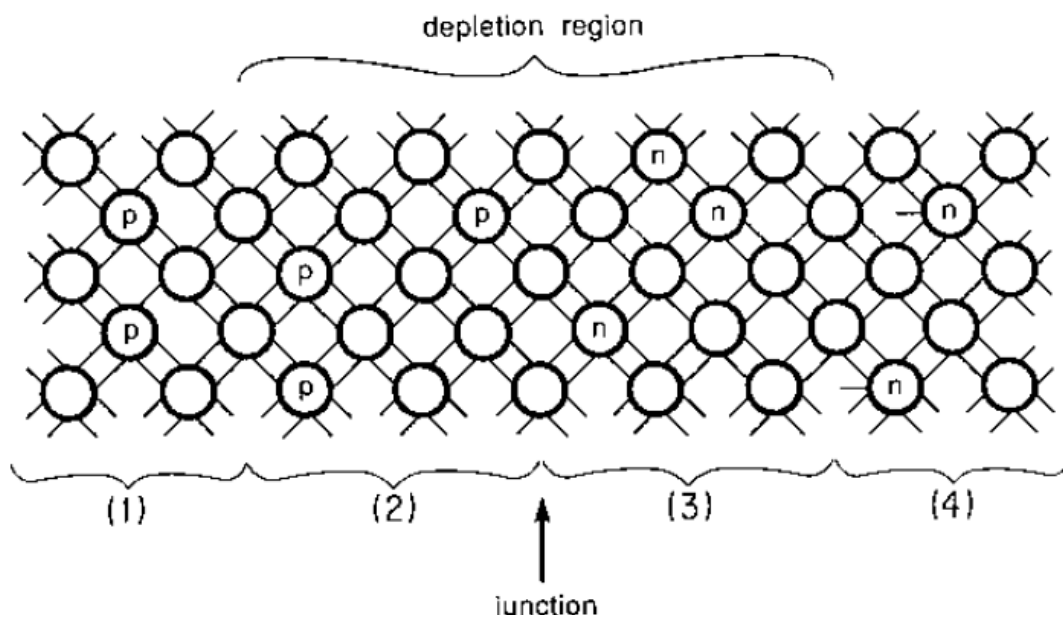


Figura 2-15 – Vista esquemática de uma junção. (1) Região de material neutro de tipo p; (2) Região com átomos de impurezas do tipo p; (3) Região com átomos de impurezas do tipo n; (4) Região de material neutro de tipo n; Os electrões associados às impurezas de átomos do tipo n na região (3) difundiram para a região (2) onde preencheram os buracos criados pelos átomos do tipo p. As regiões (2) e (3) têm carga e estão depletadas de portadores de carga livres [26].

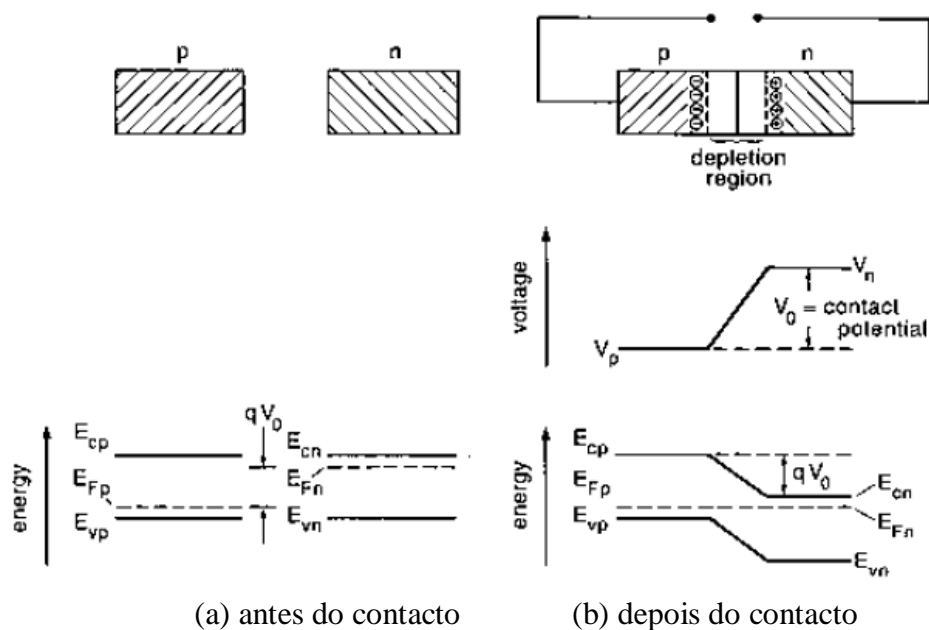


Figura 2-16 – Formação de um potencial de contacto através de uma junção pn [26].

A dimensão de V_0 é determinada pelos níveis de Fermi de ambos os lados da junção. O nível de Fermi no material de tipo n antes do contacto está a uma energia mais elevada que no material de tipo p. Electrões vão fluir entre os materiais até que os respectivos níveis de Fermi sejam iguais.

Se for aplicada uma polarização externa de modo a ser adicionada ao potencial de contacto (isto é, a voltagem positiva é ligada ao material de tipo n), diz-se que o diodo está polarizado inversamente. Nestas condições, o potencial através da região de depleção é aumentado pelo potencial externo, o que vai aumentar a sua dimensão e assim também a sua resistência. Se a polarização for aumentada, a junção vai eventualmente desfazer-se (*breakdown*) e tornar-se altamente condutora. Para valores normais de polarização inversa, o *breakdown* dá-se por efeito de túnel. A polarização inversa faz com que o nível E_{cn} (a banda de condução do material de tipo n) seja mais baixo que E_{vp} (banda de valência do material de tipo p) como está esquematizado na Figura 2-17.

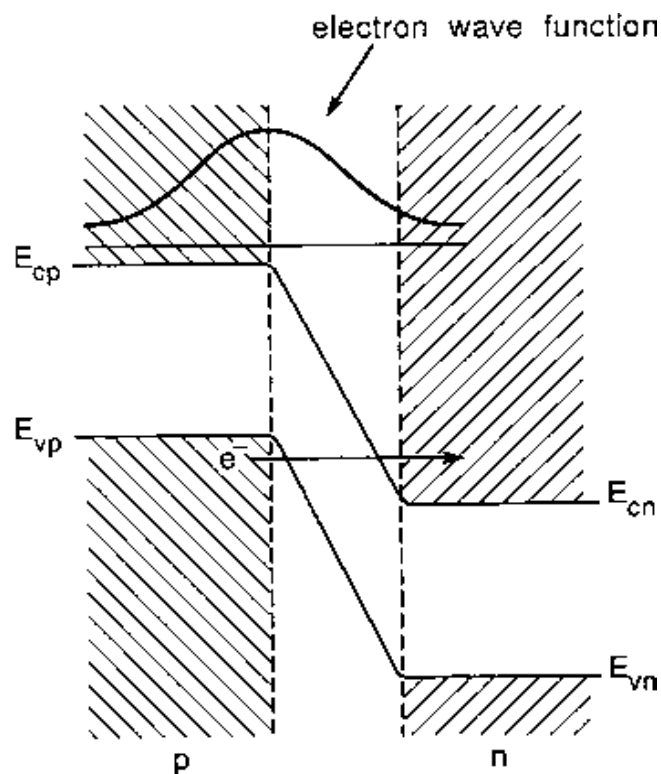


Figura 2-17 – Diagrama esquemático do fenómeno de efeito de túnel numa junção pn [26]

Deste modo é energeticamente mais favorável para um electrão penetrar na camada de depleção sem ter de se deslocar primeiro para a banda de valência, E_{cp} , do material de tipo p. Se a camada de depleção for fina o suficiente, a função de onda do electrão pode estender-se para além dela e existe uma probabilidade finita de que o electrão passe através da junção. Para valores elevados de polarização inversa, o breakdown dá-se por fenómeno de avalanche. Neste caso, o elevado campo eléctrico pode acelerar um electrão livre da região tipo p com energia suficiente para que este crie electrões de condução adicionais ao colidir com átomos da camada de depleção. Esta cascata de electrões de condução leva uma à produção de uma elevada corrente [26,29].

Quando a junção é polarizada directamente, o sinal do potencial aplicado é invertido de modo que diminui a polarização da camada de depleção. Se a polarização for superior a V_0 , a junção torna-se altamente condutora. Um resumo do comportamento de um diodo encontra-se curva I-V da Figura 2-18.

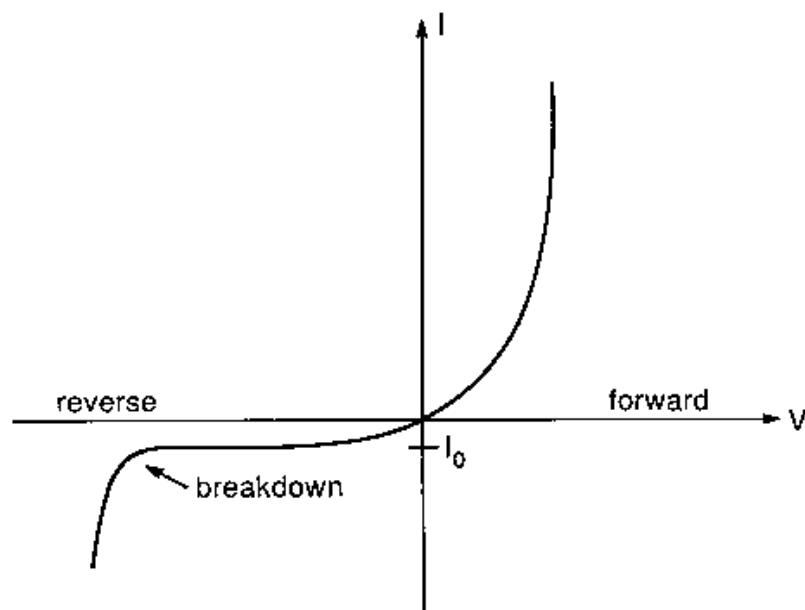


Figura 2-18 – Curva de corrente – voltagem para um diodo. I_0 é a corrente de saturação [26]

A geração e recombinação em qualquer uma das regiões de tipo n ou p produzem pouca modulação da corrente que atravessa o dispositivo devido à relativamente baixa resistência destas regiões permitindo que o equilíbrio seja restabelecido rapidamente. Contudo, portadores de carga produzidos, dentro ou perto de uma junção polarizada, ou não, podem ser deslocados através dela pelo campo eléctrico criado pela própria junção e então recombinar do outro lado, dando origem a uma corrente. Os portadores de carga podem ser produzidos termicamente ou por foto

excitação, se considerarmos que o detector se encontra a uma temperatura suficientemente baixa podemos ignorar a produção térmica de portadores. Foto excitação no material tipo p está ilustrada na Figura 2-19, um fotão é absorvido excitando um par electrão buraco. O buraco é eventualmente colectado ou re combinado, o electrão difunde através do material, se entrar na região de depleção, o campo eléctrico da junção empurra-o através dela criando uma foto corrente. Se for iluminado o material de tipo n, ocorre o mesmo processo, apenas que neste caso, os papéis do electrão e do buraco estão invertidos [26-28,30].

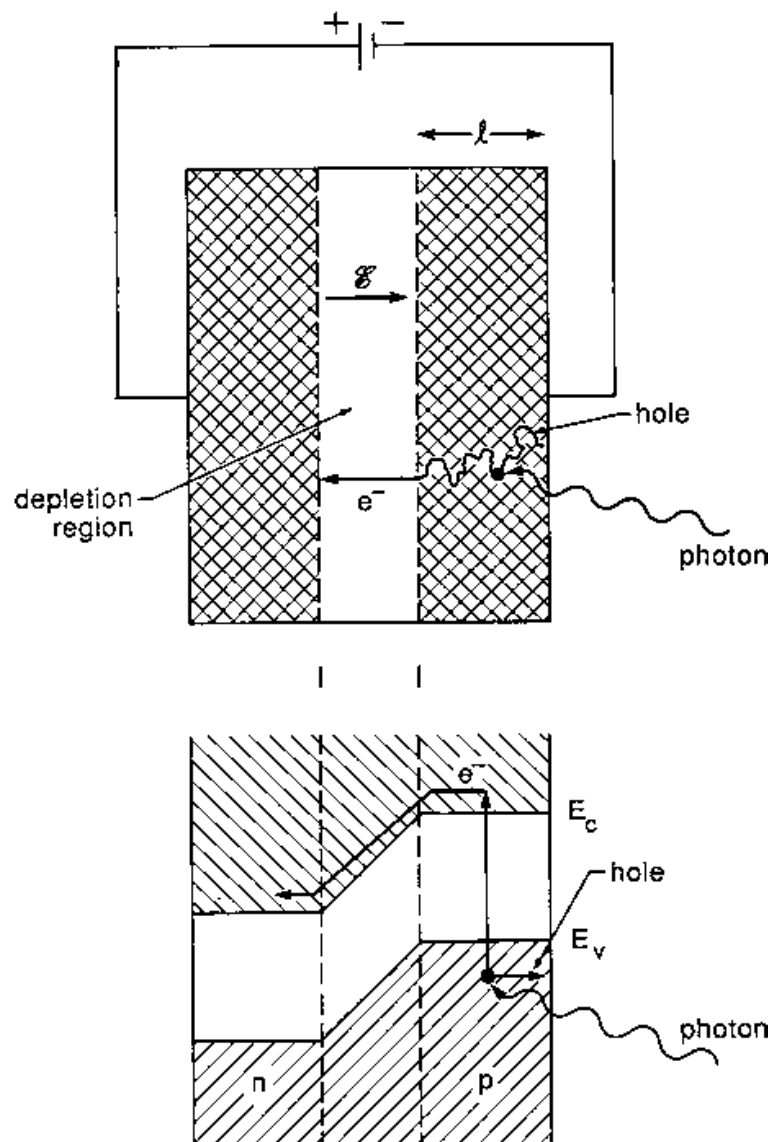


Figura 2-19 – Ilustração do processo de detecção de luz num fotodiodo. O electrão foto gerado difunde para a região de depleção, onde o campo eléctrico o empurra através dela para a região tipo n [26].

Desde que o fotodíodo seja planeado de modo a permitir a difusão eficiente dos portadores de carga excitados fonicamente para a junção, virtualmente todos os fótons absorvidos vão contribuir para dar origem a uma foto corrente. Logo,

$$I_{ph} = - \phi q \eta$$

onde I_{ph} é a foto corrente, η é a eficiência quântica, ϕ é a frequência de incidência dos fótons (s^{-1}). Isto indica que o ganho foto condutivo dos fotodiodos é $G = 1$ e a responsividade S , é

$$S = \frac{I_{ph}}{P_{ph}} = \frac{h \phi q}{hc}$$

desde que $\lambda \leq hc/E_g$. Esta sensibilidade tem uma dependência com o comprimento de onda similar ao dos fotocondutores, proporcional a λ até um comprimento de onda de corte a $\lambda = hc/E_g$.

Para valores de polarização inversa elevada o elevado campo eléctrico que se estabelece na junção vai aumentar grandemente a velocidade de deriva dos electrões através desta. No entanto, quanto o campo eléctrico é aumentado para determinado valor, os portadores de carga têm maior probabilidade de colidir com a rede cristalina de modo a que a sua velocidade de deriva fica saturada num valor médio. Este fenómeno começa a ocorrer quando o campo eléctrico é da ordem dos 10^4 V/cm, e a velocidade de deriva saturada neste campo é da ordem dos 10^7 cm/s. Se a polarização inversa é aumentada acima deste ponto, os portadores que escapam esta colisão têm uma grande quantidade de energia. Quando estes electrões colidem com a rede cristalina ocorre ionização e criação de novos pares electrão buraco. Estes pares electrão buraco por sua vez criam novos pares num processo similar a uma reacção em cadeia. Este processo é designado por multiplicação de foto corrente por avalanche e é o princípio de funcionamento para os fotodíodos denominados, de avalanche (APD – Avalanche Photo Diodes). Este fenómeno começa a ocorrer quando o valor de campo eléctrico atinge os 2×10^5 V/cm. A Figura 2-20 mostra um diagrama esquemático do processo de avalanche mostrando como os portadores gerados são multiplicados dentro do APD.

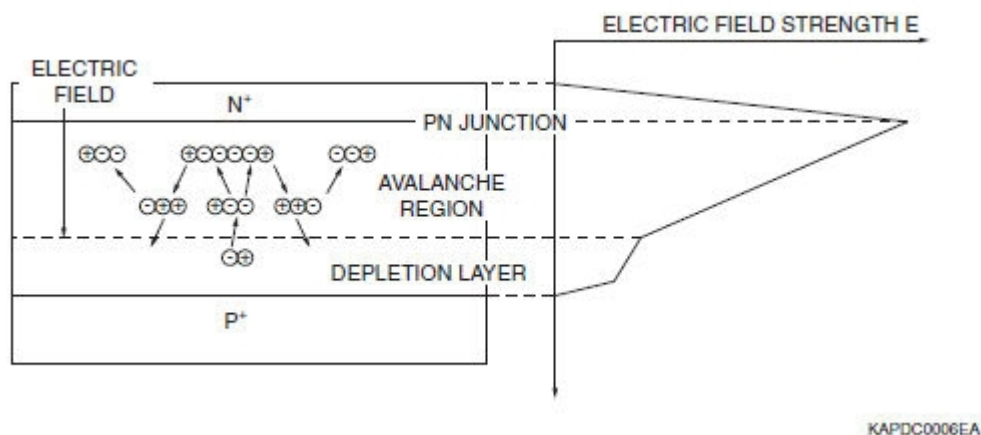


Figura 2-20 – Diagrama do processo de avalanche num fotodíodo [31]

O número de pares electrão buraco gerados no período de tempo que os portadores viajam uma determinada distância é denominado taxa de ionização. Esta taxa de ionização define factores importantes para a determinação do mecanismo de multiplicação por avalanche. O valor típico de ganho associado a este tipo de dispositivo (APD) ronda entre os 10 a 1000, com a exigência da aplicação de uma polarização inversa com valores entre os 80 e os 160V. Para além do aumento do ganho, o valor elevado de polarização inversa vai também contribuir para o aumento considerável do ruído já que vai aumentar o número de portadores gerados termicamente, o que por sua vez vão dar origem ao fenómeno de avalanche, embora este efeito possa ser reduzido por arrefecimento do detector. Outro problema associado a este tipo de detector é a sua forte dependência com a temperatura, existe uma variação considerável indesejada do ganho com a variação da temperatura [30-34].

2.4.2. Fotomultiplicadores de Silício (SiPM – Silicon Photomultiplier)

O fotomultiplicador de Silício consiste num array de fotodiodos de avalanche a funcionar em modo geiger, este array designa-se por fotomultiplicador de silício.

O modo geiger de funcionamento nos fotodiodos de avalanche consiste em operá-los a tensões acima da voltagem de breakdown. Acima desta tensão os fotodiodos têm um comportamento binário, os fótons incidentes vão induzir o fenómeno de avalanche produzindo uma corrente que não é proporcional à luz incidente, mas apenas característica do “disparo” do pixel (fotodíodo), ou seja, não depende do número de

fotões incidentes, mas apenas funciona como detector de potência luminosa incidente. A Figura 2-21 mostra os diferentes modos de operação de detectores de estado sólido de silício.

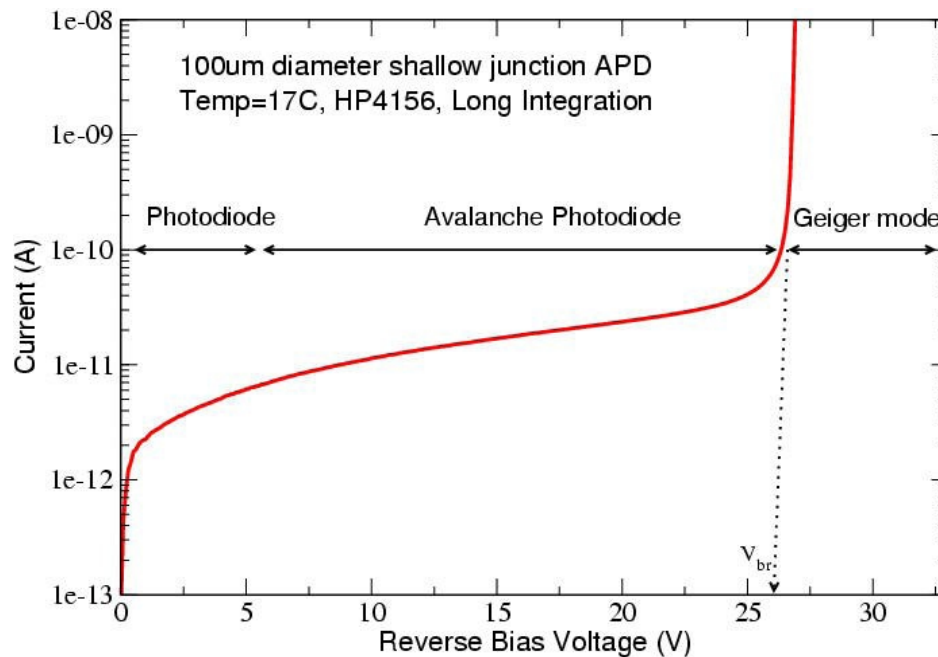


Figura 2-21 – Diferentes modos de operação para detectores de silício: Fotodíodo (linear, sem ganho), Avalanche (linear, ganho de 10-200) e modo geiger (contagem de fotões, fóton = pulso de corrente) [40].

Para utilização prática deste tipo de detectores utilizam-se arrays de fotodíodos o que permite que, pelo número de pixels disparados se obtenha um sinal eléctrico proporcional e com ganhos muito elevados $\sim 10^6$. Os SiPM são compostos por, tipicamente, 100 a 1000 pixels por mm^2 em que cada um tem aproximadamente 20 a 30 μm de lado, com uma capacitância de ~ 50 fF e uma resistência de “quenching”¹ entre 1 e 10 M Ω . Todos os pixels estão ligados em paralelo sendo o sinal de saída único e igual ao somatório dos sinais dos pixels individuais. A voltagem de funcionamento está tipicamente 2 Volt acima do breakdown.

A região de depleção típica neste tipo de dispositivos é de ~ 2 μm , a voltagem aplicada cria campos eléctricos na camada de depleção da ordem dos 2 a 3E5 V/cm criando um ganho da ordem de 10^6 induzindo uma velocidade de deriva de $\sim 10^7$ cm/s nos portadores de carga intervenientes no fenómeno de avalanche. O desenvolvimento da descarga geiger é muito curto <500 ps [28,30,34-36,38-40].

¹ Quenching – Termo utilizado do inglês sem tradução adequada e refere-se à ao processo de cancelamento da avalanche gerada pela absorção de um fóton.

2.4.2.1 APDs de pequena área em modo de funcionamento geiger

Em contraste com o modo proporcional onde basicamente apenas electrões têm a capacidade de gerar novos pares electrão-buraco, a avalanche no modo Geiger é divergente porque tanto os electrões como os buracos participam activamente no processo de multiplicação. Uma corrente constante flui na junção p-n, se a corrente é limitada para valores abaixo do valor crítico, esta é dissipada (“quenched”) em alguns picosegundos, devido a flutuações estatísticas, após o início do “breakdown”. Uma maneira simples de induzir este efeito é a inserção de uma resistência de valor elevado em série com o díodo. Após a anulação, a resistência previne que o condensador do díodo se recarregue instantaneamente e uma reinicialização para a polarização inicial acima do breakdown que iniciou a avalanche. Devido à natureza divergente do processo de multiplicação, perde-se toda a informação acerca do sinal primário, isto é, o número de fotoelectrões gerados que iniciaram o breakdown. O dispositivo está a funcionar em modo binário.

Outro método de efectuar a anulação do breakdown é utilizar um circuito dedicado que baixa a voltagem de polarização para valores abaixo da tensão de breakdown por um período de tempo, durante o qual se dá a anulação do fenómeno de avalanche induzido pelo fotoelectrão.

O modo de geiger é apenas útil para fotodíodos de avalanche de área muito pequena porque, para além dos electrões livres gerados pelo efeito de fótons incidentes, estão também a ser gerados constantemente pares electrão/buraco termicamente. A geração térmica pode atingir níveis de $6E8$ por segundo por centímetro quadrado, à temperatura ambiente, para uma camada de silício com $450\mu\text{m}$ de espessura na camada de depleção. Em conjunto com o tempo de recuperação do díodo estes efeitos colocam um limite superior para a área do díodo.

Os APDs a funcionar em modo Geiger têm a vantagem de produzirem pulsos de saída bem definidos e de grande amplitude (10^5 a 10^7 electrões dependendo da sobrevoltagem e da capacitância do díodo) por breakdown e podem ser usados para contagem de fótons individuais “*single photon counting*”. Por este motivo, este tipo de APDs são muitas vezes designados SPADs (single photon avalanche counters). Os

SPADs já se encontram em produção há aproximadamente 20 anos mas sem atingir um estatuto de uso generalizado. De facto SPADs são apenas utilizados em aplicações que requerem baixos ritmos de contagem de fótons individuais e onde um detector de pequena área é suficiente (tipicamente com áreas sensíveis de 100 a 10.000 μm^2), e também devido à sua incapacidade de distinguir o número de fótons primários, e respectivos fotoelectrões gerados SPADs não são passíveis de utilização, por exemplo, em calorimetria [30,33,35,37,39].

2.4.2.2 O APD multipixel a funcionar em modo geiger

Na década de 1990 foi inventado um novo conceito de detector de fótons (na antiga União Soviética) que fazia uso das vantagens do modo Geiger e, ao mesmo tempo, permitia reter, ao longo de uma grande gama dinâmica, a informação de fotoelectrões primários.

Neste conceito de detector um conjunto (array) de SPADs muito concentrado, tipicamente 100 até 10.000 por mm^2 , é fabricado num mesmo substrato. Cada SPAD tem em miniatura a sua própria resistência de “quenching”. Além disso todos os conjuntos SPAD-resistência (pixel) estão ligados em paralelo a um barramento (BUS) comum (Figura 2-22). O sinal de saída do dispositivo é a soma analógica de sinal de todos os pixels que foram disparados. A Figura 2-22 mostra no painel à esquerda a vista esquemática superior de quatro pixels de um destes dispositivos. Note-se que cada área fotossensível está rodeada por uma tira de material insensível à luz que separa os pixéis uns dos outros. A Figura 2-23 mostra uma fotografia de um destes dispositivos com $1 \times 1 \text{ mm}^2$ que contém 576 destes pixels, cada um com $42 \times 42 \mu\text{m}^2$ de área. Desde o final da década de 1990 o desenvolvimento diversificou-se existindo agora muitos mais protótipos deste tipo [30,35,38-40].

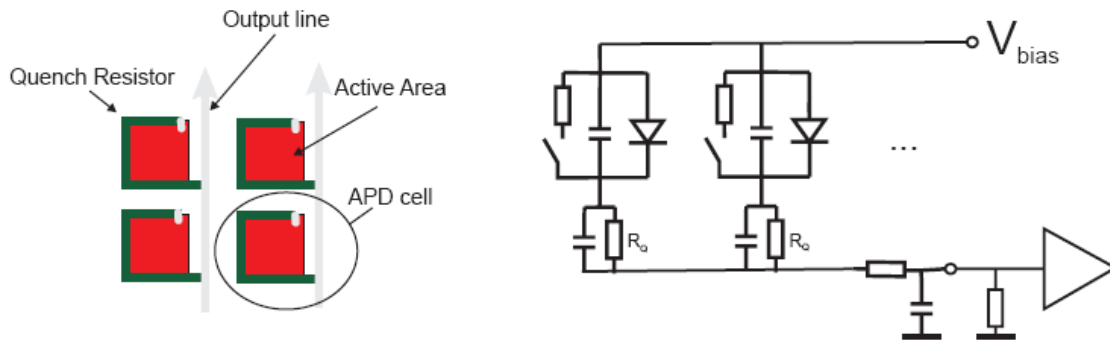


Figura 2-22 – O painel à esquerda mostra uma visão esquemática de 4 pixels de um SiPM. Cada pixel consiste de um fotodiodo e uma resistência de quenching que está ligada em série com a linha de saída [45]. O painel à direita mostra o circuito equivalente simplificado de um SiPM. Estão esquematizados 2 pixels de um SiPM. O filtro passa-baixo na parte inferior direita simboliza a rede de pistas de alumínio para transmissão do sinal dentro do SiPM. O amplificador e a resistência de carga não pertencem ao SiPM. [35]

Até à data este tipo de dispositivo tem tantos nomes como os desenvolvimentos a decorrer. Entre os mais utilizados estão: Metal Resistive layer Semiconductor (MRS-APD), Silicon Photomultiplier (SiPM), Multi Pixel Photon Counter (MPPC), Multi Pixel Photon Detector (MPPD), Micro-Cell APD, Geiger APD, Digital Pixel Photo Diode (DPPD), micro pixel/channel avalanche photodiode (MAPD), ... Daqui por diante será utilizado o termo SiPM como sinónimo dos diferentes tipos que fazem uso do mesmo princípio de funcionamento.

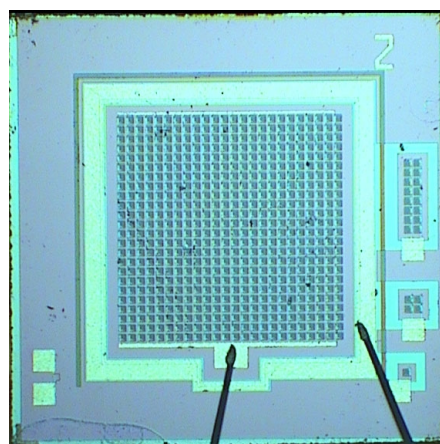


Figura 2-23 – Fotografia de um SiPM composto por 24x24 pequenos fotodiodos de avalanche. Este dispositivo foi produzido pela MEPhI. [41]

2.4.2.3 Características dos fotomultiplicadores de silício

Nesta secção serão discutidas as principais características dos SiPMs (Eficiência de detecção de fótons (PDE – Photon Detection Efficiency), Contagens de fundo (Dark Counts), crosstalk óptico² e Gama dinâmica de funcionamento).

a) Eficiência de detecção de fótons (PDE)

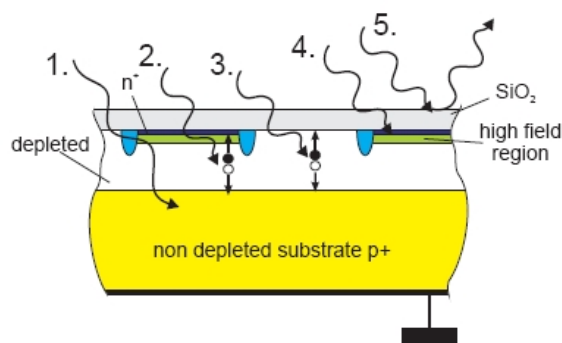


Figura 2-24 – O esquema mostra os diferentes cenários que podem ocorrer quando um fóton atinge um SiPM: 1. Absorção do fóton pelo substrato não depletado; 2. Absorção na zona depletada e subsequente deslocação do fotoelectrão para a zona de elevado campo eléctrico; 3. Absorção entre dois pixéis; 4. Absorção pelo SiO_2 ou implantação não depletada abaixo da superfície; 5. Reflexão à superfície. [35]

A eficiência de detecção de fótons de um SiPM é normalmente caracterizada contabilizando a PDE total. Isto contrasta com a caracterização de tubos fotomultiplicadores onde normalmente é contabilizada a eficiência do fotocátodo e as perdas adicionais são desprezadas. A PDE é uma convulsão de diversas contribuições, as principais encontram-se na Figura 2-24 e serão explicadas de seguida.

Eficiência Quântica (Quantum Efficiency – QE) é definida como o número médio de pares electrão buraco que são gerados por conversão de um fóton na zona depletada de um semiconductor. Para fótons de energia superior à do hiato de energia do semiconductor (1,1 eV para o Silício) a QE é unitária e sobe acima da unidade se a

² Crosstalk óptico – Expressão que indica o fenómeno de geração de um fóton num pixel de um SiPM que é absorvido por um pixel adjacente e que provoca o seu disparo e consequentemente um sinal de ruído.

energia do fotoelectrão é suficiente para criar ionização por impacto (Fotões com energia superior a 3,18 eV para o Silício). Fotões com pequenos comprimentos de onda ($<400\mu\text{m}$) serão absorvidos, na sua maioria, logo abaixo da superfície do silício a profundidades abaixo dos 100 nm. Se a absorção se faz na zona superior de implantação altamente dopada abaixo da superfície, o par electrão buraco gerado vai muito provavelmente perder-se devido ao muito curto tempo de recombinação. O fabrico da camada superior muito fina p++ (n++) é um dos desafios na produção de detectores de fotões sensíveis ao azul e UV. Se, por outro lado, a energia dos fotões for muito baixa (vermelha, IV respectivamente), o fotão penetra muito profundamente no silício e é maioritariamente absorvido pela camada mais volumosa não depletada ou atravessa o detector totalmente sem interacção. Por este motivo, a detecção de vermelho e IV respectivamente necessitam de camadas de depleção muito mais espessas [30,34-36].

Perdas na janela de entrada, devido à reflexão e absorção. Estes efeitos podem ser minimizados pela escolha apropriada do material usado para a janela de entrada do detector. Por exemplo, com o uso de materiais opticamente transparentes aos comprimentos de onda cuja energia depositada se tenciona medir, e estruturas anti-reflexo apropriadas como, por exemplo, uma camada intermédia de Si_3N_4 , pode atingir-se uma transmissão da luz incidente superior a 90% [35].

A área efectiva, a proporção entre a área sensível e a área total do detector é sempre inferior a 1 porque a separação entre pixeis SPAD introduz uma quantidade considerável de espaço morto. Os aparelhos existentes têm áreas efectivas entre os 25% até aos 60%, parcelas de área sensível até aos 80% aparentam ser possíveis de produzir num futuro próximo. A retro iluminação do detector pode vir a ser um meio de ultrapassar as limitações impostas pela pequena área efectiva [34,35].

A probabilidade de ruptura (breakdown), é a probabilidade de um electrão desencadear o breakdown do pixel, isto depende grandemente da intensidade do campo eléctrico na junção p-n. Observa-se a saturação da PDE com o aumento da voltagem aplicada, é aceite que se podem atingir probabilidades de breakdown de $\sim 100\%$ para portadores de carga foto-gerados na zona frente à zona de campo eléctrico mais intenso. A probabilidade de breakdown depende também do tipo de portador de carga (electrão/buraco) que entra nesta zona. Como buracos também podem iniciar avalanches

de breakdown, não é obrigatório ter, por exemplo, uma estrutura p-on-n para dispositivos sensíveis ao azul (UV) [34,35].

O tempo de recuperação, pode ser definido como o tempo necessário para que um pixel se torne de novo totalmente sensível após uma avalanche de ruptura, isto também tem influência na eficiência de detecção porque após um SPAD sofrer uma ruptura, este precisa de algum tempo $< \mu\text{s}$ para voltar ao seu estado inicial. Note-se que o tempo de recuperação para um SiPM é diferente do tempo de recuperação para um APD em modo proporcional. Devido à natureza quase digital de operação do SiPM, o tempo de recuperação de um SiPM é definido como o tempo de recuperação de um dos seus pixels, ou seja, o tempo necessário para que a amplitude de um pulso consecutivo ser pelo menos 90% da amplitude do pulso anterior.

Despoletado por “ruído escuro” ou luz ambiente, tipicamente 0,1% a 1% de todos os pixels estão em recuperação numa determinada altura, logo a área efectiva do sensor encontra-se ainda mais reduzida. Esta redução da PDE é normalmente negligenciável para aplicações de muito baixa intensidade de luz. A situação é diferente no caso de flashes de luz intensos ou aplicações de cadência rápida onde o tempo médio entre acontecimentos se torna comparável com o tempo de recuperação.

De entre os efeitos mencionados, aquele que tem maior impacto hoje em dia na PDE é o limite de área efectiva. Isto é de uma forma geral verdade para dispositivos compostos por muitos pixels com resistências de quenching, a separação entre pixels introduz alguns micrómetros de espaço morto. Os valores mais altos de PDE são da ordem dos 40%, o que fica ligeiramente abaixo da ocupação geométrica destes dispositivos. No caso de SiPMs retro iluminados, o espaço morto deixa de ser um problema, razão pela qual se podem esperar PDEs mais elevadas ($> 80\%$) [30,34,35,37].

b) Contagens de fundo (dark counts)

Todos os portadores de carga livres, ao entrarem a região de elevada intensidade de campo eléctrico de um SPAD podem desencadear uma ruptura. Os electrões gerados por agitação térmica são a fonte dominante de contagens no escuro em SiPMs *state of the art*.

Valores típicos totais de contagens no escuro de dispositivos actuais a funcionar à temperatura ambiente rondam as 10^5 a 10^6 contagens por segundo num sensor com 1

mm² de área. Como estas contagens se devem maioritariamente a portadores gerados termicamente, em muitos casos, podem ser adequadamente suprimidas pela utilização de um volume de detecção mais pequeno e utilizando arrefecimento. Por exemplo, para aplicação de SiPMs em “air Cherenkov telescopes” para astronomia terrestre que o arrefecimento a -20° reduz o nível intrínseco de contagens no escuro suficientemente abaixo do fundo irreduzível do céu nocturno [34-37,41-43].

c) **Crosstalk óptico (Optical Crosstalk)**

O processo de emissão de fótons associado ao fenómeno de multiplicação por avalanche é bem conhecido embora a sua natureza não seja totalmente compreendida e a situação complica-se devido a medidas contraditórias com as obtidas por exemplo por A. L. Lacaita *et al.* em [44] e J. H. Swoger e S. J. Kovacic em [45]. Em [44], os autores podem descrever o espectro de emissão acima de 1,7 eV através da radiação de corpo negro com uma temperatura efectiva de plasma de 4000 Kelvin. Os mesmos autores mediram a eficiência de emissão de fótons obtendo 3E-5 fótons por portador de carga que atravessa a junção durante a ruptura. Em [45], o espectro medido é mais íngreme e a emissão mais intensa.

Em SiPMs, a luminescência por portadores de carregados (hot carrier luminescence) dá origem a um fenómeno denominado crosstalk óptico, isto acontece quando os fótons de luminescência se podem propagar livremente dentro do dispositivo e podem ser absorvidos no volume sensível de outro pixel, e assim desencadear uma ruptura adicional. O efeito de crosstalk óptico é facilmente observável em estudos feitos sobre contagens no escuro como se pode ver na Figura 2-25.

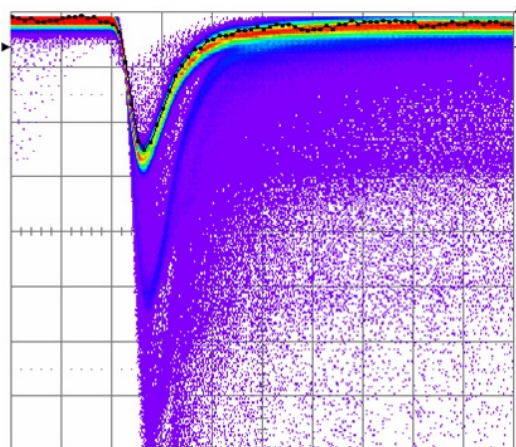


Figura 2-25 – A figura mostra, sobrepostos, sinais de contagens no escuro de um SiPM. A maior parte do tempo, apenas um dos pixels dá sinal. Com probabilidades inferiores, 2, 3 ou mais pixels podem ser disparados simultaneamente devido ao crosstalk óptico. [35]

Pixeis circundantes também podem ser activados se a conversão do fóton se der no volume não depletado do detector. Na maior parte das aplicações esta ocorrência é de pouca importância uma vez que os pares electrão buraco gerados se perdem devido aos tempos de vida muito curtos no volume não depletado. Para além disso, uma avalanche iniciada deste modo pode tomar-se como não correlacionada com o evento primário [28,34,35].

Medidas que permitem a redução do crosstalk óptico:

Uma medida possível para limitar o crosstalk óptico é a de reduzir o número de portadores de carga que atravessam a junção, isto é, reduzir o ganho do SiPM e deste modo reduzir o número de fótons secundários. Uma maneira óbvia de fazer isto é a de reduzir a voltagem de polarização aplicada ao dispositivo. Embora fácil, não é desejável devido à forte dependência da probabilidade de ruptura com a voltagem de polarização e, por sua vez, uma redução na eficiência de detecção.

Outro método é limitar a quantidade de carga que atravessa a junção reduzindo todas as capacitâncias parasitas associadas ao pixel (junção pn, resistência de quenching, ...). A razão para isto é a dependência linear do sinal de saída com estas capacitâncias. Na maior parte dos dispositivos, reduzir a capacitância resulta num compromisso entre a redução de crosstalk óptico e da eficiência de detecção.

Uma terceira abordagem para evitar o crosstalk óptico directo é a de criar trincheiras entre os pixels para criar barreiras ópticas, como esquematizado na Figura 2-26 [33-35,46].

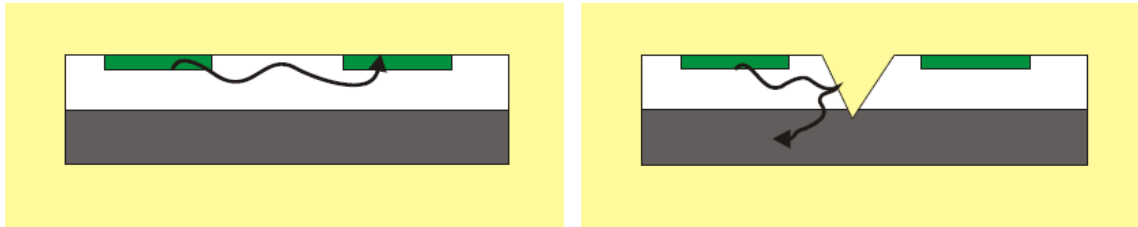


Figura 2-26 – Na figura à esquerda está representado esquematicamente o processo de crosstalk óptico. No painel na figura à direita demonstra-se esquematicamente como a criação de trincheiras entre pixels o podem prevenir. [35]

d) Gama dinâmica de funcionamento:

A partir do princípio de funcionamento do dispositivo é expectável que o sinal de saída não seja proporcional ao número de fótons que atingem o detector, mas sim influenciado por flutuações estatísticas relacionadas com, a probabilidade de 2 ou mais fótons atingirem o mesmo pixel antes da re-inicialização deste, e eventualmente a saturação do detector a um valor relacionado com o numero de pixels que o constituem. Este efeito encontra-se ilustrado na Figura 2-27.

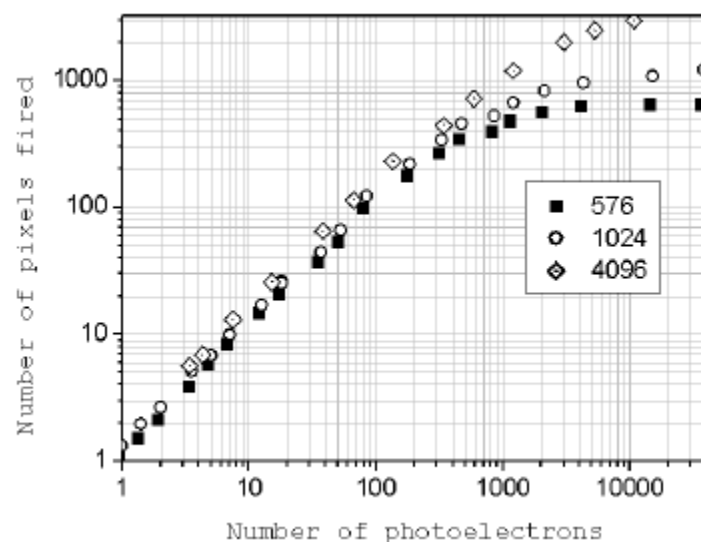


Figura 2-27 – Resposta de 3 SiPMs diferentes com 576, 1024 e 4096 pixels em função do número de foto electrões [35]

Analiticamente, a resposta pode ser derivada calculando para um dado número de foto-electrões o número médio de pixeis SPAD que são activados:

$$N_{fired} = N_{available} [1 - e^{-(N_{phe} / N_{available})}]$$

onde:

N_{fired} - É o número médio de pixeis que são activados em média

N_{phe} - Foelectrões gerados num dispositivo com um número total de $N_{available}$ pixeis.

Desta equação retira-se que o sinal de saída se desvia em mais de 20% da linearidade, se o número de fotoelectrões exceder 50% do número de pixeis SPAD disponíveis no SiPM. A razão é a probabilidade crescente de múltiplos fotões atingirem o mesmo pixel. Estritamente falando, a relação apenas se mantém para sinais muito rápidos. Para sinais que se estendam no tempo, fotões que cheguem ao detector mais tarde podem disparar novamente pixeis que entretanto já se haviam re-inicializado.

À primeira vista, o efeito de saturação parece uma desvantagem, mas numa segunda abordagem, pode ser uma vantagem em algumas aplicações, onde uma grande gama dinâmica de sinal é conseguida por uma compressão logarítmica dos dados para uma gama dinâmica reduzida para digitalização. Nos SiPMs, a compressão logarítmica é intrínseca [34,35,46].

e) Utilização na presença de campos magnéticos

Em contraste com a influência da utilização de fotomultiplicadores na presença de campos magnéticos, os APDs e, consequentemente, os SiPMs (pois os seus pixeis são compostos por APDs) não sofrem de perturbações ao seu funcionamento na presença de campos magnéticos. Em [47] foram realizadas medições de ganho na presença de um campo magnético de 7,1 Tesla e fora deste. As medições foram feitas orientando o detector com a superfície sensível quer na direcção paralela como perpendicular ao campo magnético induzido por um solenóide. Nas figuras 2-28, 2-29 e 2-30 podem ser observados os resultados obtidos.

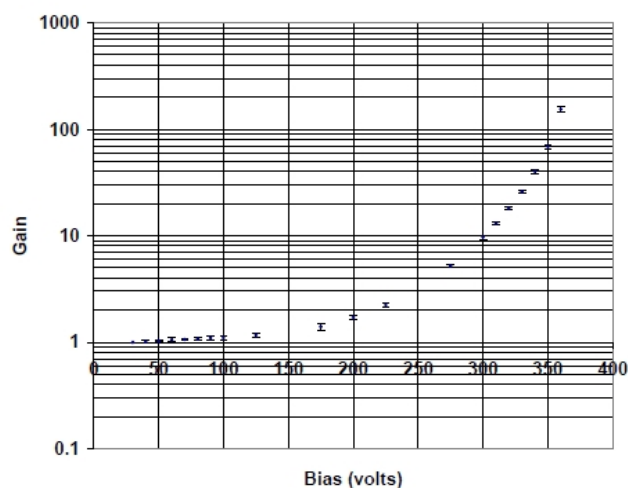


Figura 2-28 – Valor médio do ganho sem a presença do campo magnético versus tensão de polarização [47]

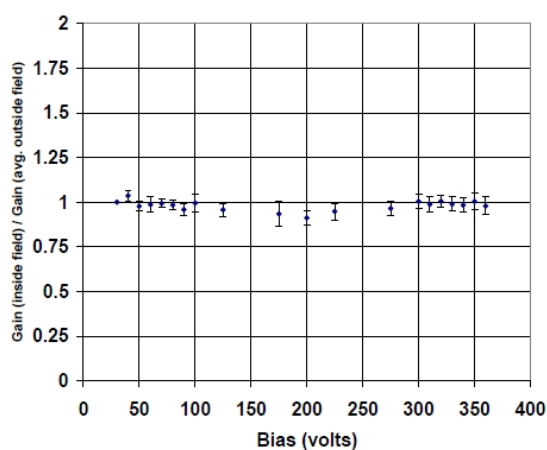


Figura 2-29 – Comparação do valor do ganho com a superfície do APD orientada perpendicularmente com o campo magnético com a média do ganho sem a presença do campo [47]

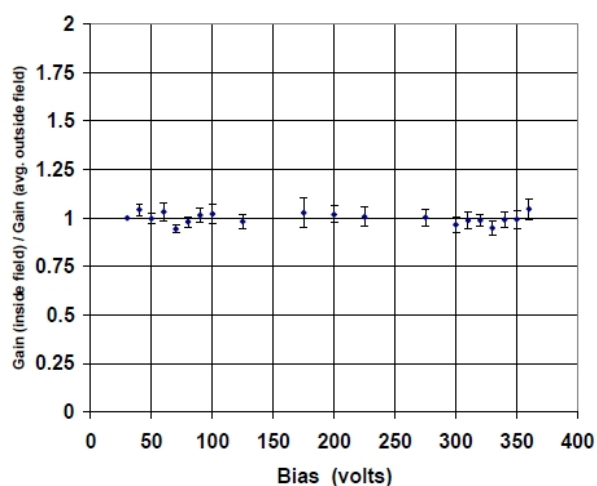


Figura 2-30 – Comparação do valor do ganho com a superfície do APD orientada paralelamente com o campo magnético com a média do ganho sem a presença do campo [47].

Dos resultados obtidos, os autores concluem que este tipo de detector não é influenciado pela utilização na presença de campos magnéticos mesmo que elevados, neste caso 7,1 Tesla [47]. A presença de campos magnéticos não influencia o funcionamento deste tipo de detector pois não interfere com o campo eléctrico criado pela polarização inversa imposta ao detector que caracteriza o seu funcionamento. Nas figuras anteriores é visível que a presença do campo magnético, independentemente da orientação, não provoca uma variação significativa do ganho do detector. As variações observadas na presença desse campo são da mesma ordem de grandeza que o erro de medição assinalado nos gráficos.

2.4.2.4 Tipos de detectores

O desenvolvimento de SiPMs avança actualmente a grande velocidade e a performance de dispositivos sofreu muitas melhorias nos últimos anos. Actualmente, vários desenvolvimentos independentes estão a ser feitos em institutos de pesquisa e empresas como a Hamamatsu, SensL, HLL em colaboração com a MPI, JINR, CPTA, MEPhI, Voxel... Estes desenvolvimentos visam o fabrico de dispositivos com três tipos distintos de funcionamento.

Detectores com resistências de quenching individuais

Nesta aproximação, seguida pela maior parte dos construtores, faz-se crescer uma camada epitaxial de elevada resistência num substrato com baixa resistência. Na camada epitaxial, com alguns micrómetros de espessura, é formada uma matriz de díodos. Para interromper o breakdown no pixel, existe uma resistência miniatura que liga cada diodo a uma rede de pistas de alumínio, pode ver-se um exemplo deste tipo de dispositivo na Figura 2-23 e uma visão aumentada de um dos seus pixéis na Figura 2-31. Alguns dispositivos têm um condensador ligado em paralelo com a resistência de modo a atingir um melhor desacoplamento do sinal de saída [35].

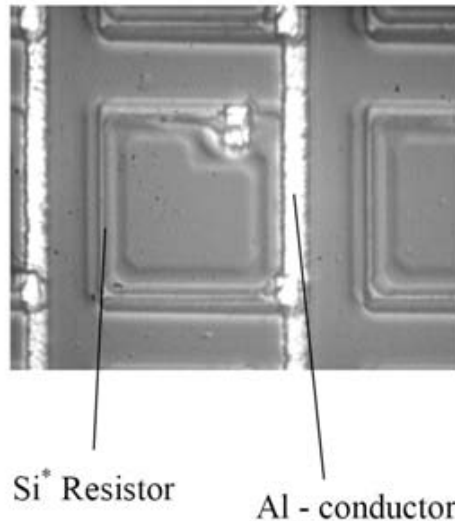


Figura 2-31 – Vista de um pixel de um SiPM que usa resistências individuais de poli-silício como resistências de anulação de breakdown [46].

Detectores com regiões de avalanche enterradas

O micro-pixel/channel avalanche photodiode (MAPD) que está esquematizado na Figura 2-32 tem uma janela de entrada homogênea. Neste dispositivo as regiões de avalanche estão “enterradas” alguns micrómetros abaixo da superfície. A estrutura tem a capacidade de auto anular a avalanche (self quenching) devido à presença de um conjunto de cargas nas regiões de avalanche que se denominam por micro poços (micro-wells). Uma vantagem deste conceito é que deste modo se podem produzir até 10^4 pixéis por mm^2 , embora o termo pixel deixe de ser apropriado [48].

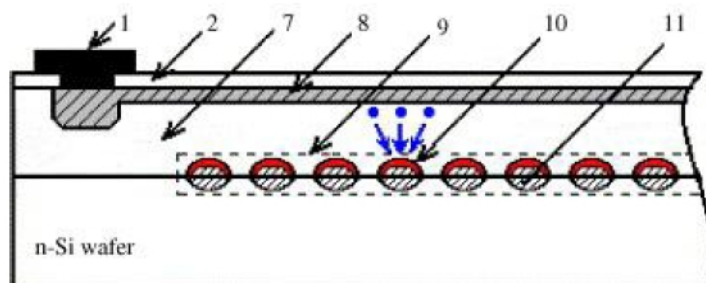


Figura 2-32 – Este esquema de [49] mostra uma estrutura de um MAPD com micro poços. 1- Eléctrodo de metal comum; 2- Camada de separação de Óxido de Silício; 7- Camada epitaxial de silício com condutividade do tipo p; 8- Camada de silício com condutividade tipo p altamente dopada; 9- Região com os micro poços; 10- Regiões onde se dão as avalanches; 11- Micro poços individuais.

Detectores com retro iluminação

Tal como explicado anteriormente, a principal razão para que a eficiência de detecção de fótons nos dispositivos apresentados até agora seja inferior ao esperado é o espaço morto entre pixels e/ou as perdas por absorção. O problema pode ser resolvido através da depleção total volume do detector e iluminando o dispositivo a partir da parte posterior [41,50].

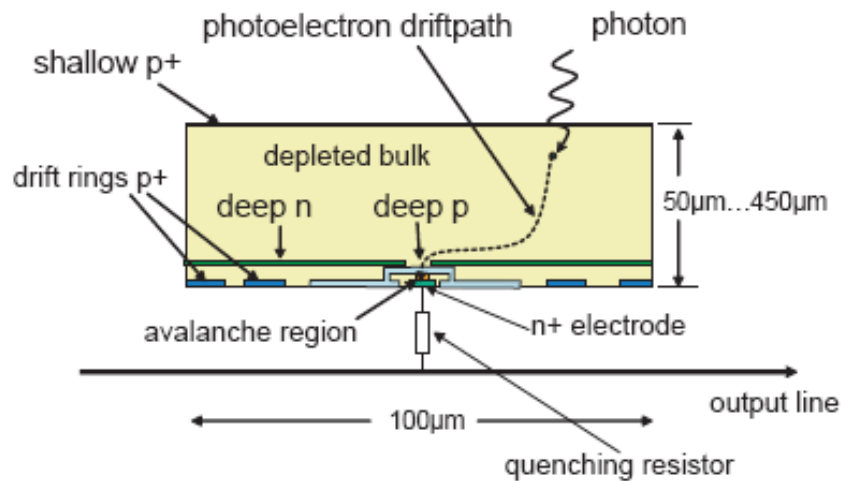


Figura 2-33 – Diagrama de um pixel que utiliza o conceito de retro iluminação [35]

A Figura 2-33 mostra o aspecto que pode assumir um pixel deste tipo de dispositivo, os fótons entram pela parte posterior através de uma janela plana e uniforme (parte superior da figura). O fotoelétron gerado deriva através do volume completamente depletado do semicondutor até uma pequena região com um campo eléctrico muito elevado, onde se dá o processo de multiplicação. A captura de todos os fotoelectrões na região de avalanche consegue-se dando a forma correcta ao potencial dentro do pixel. Isto consegue-se aplicando diferentes potenciais aos anéis de deriva (*drift*) e à parte posterior do dispositivo. O lado negativo destes dispositivos é a possibilidade de ocorrência de grandes quantidades de fótons de *crosstalk* óptico na região de avalanche. Para minimizar o efeito de *crosstalk* óptico, estes dispositivos têm de ser operados a baixo ganho, provavelmente com a necessidade de um amplificador integrado [41,50].

2.4.2.5 Resumo de características e limitações

O SiPM é um novo tipo de detector de semicondutor para detecção de fótons em aplicações de baixa intensidade luminosa, que faz uso da operação em modo geiger dos seus pixels de APDs sem perda de informação acerca do número de fotoelectrões. As vantagens deste tipo de detector são:

- Potencial para uma alta eficiência na detecção de fótons;
- Muito baixa sensibilidade a ruídos de captação devido ao elevado ganho interno ($>10^5$);
- Mais simples nos requisitos exigidos do pré-amplificador comparando com as necessidades dos APDs clássicos;
- Baixa sensibilidade a flutuações de temperatura e tensão de polarização comparativamente com APDs clássicos;
- Sem envelhecimento;
- Resistência a radiação;
- Resposta muito fraca à passagem de partículas ionizantes (fraco efeito de contagem nuclear (“nuclear counting effect”), ou seja, mesmo uma partícula pesada carregada só produz um sinal equivalente ao de um fóton, e consequentemente, introduz pouco erro nas medições reais a efectuar pelo detector;
- Insensibilidade a campos magnéticos;
- Baixa voltagem de funcionamento ($<100\text{V}$);
- Pode obter-se sinal para apenas um fóton isolado;
- Sinais muito rápidos para fótons isolados;
- Ultra compacto;
- Não sofre danos por exposição acidental ou prolongada à luz;
- Baixo consumo de energia ($50\text{ }\mu\text{W}$ por mm^2 de área de sensor);
- Robustez mecânica;
- Produção através de métodos tecnológicos de produção em massa, logo uma potencial redução nos custos de produção;

As maiores desvantagens são o elevado valor de contagens no escuro, o crosstalk óptico e as limitações em termos de áreas de sensor.

Elevados valores de contagens no escuro são, na maior parte dos casos, apenas um problema em aplicações que requerem uma taxa de contagem de fótons muito baixa. Nas restantes aplicações, o arrefecimento até entre -30°C e -50°C deve ser suficiente para eliminar este problema. Muitas vezes o arrefecimento é desnecessário, como por exemplo em PET (Positron Emission Tomography) onde o limite de funcionamento pode ser colocado suficientemente alto para equivaler a algumas dezenas de fotoelectrões.

Crosstalk óptico é um processo que pode ser suprimido baixando o ganho do dispositivo ou através da absorção entre pixels dos fótons que o produzem. Esta última solução está de momento a ser investigada por vários grupos de investigação, já existindo protótipos nos quais se observa a quase total supressão deste efeito. O crosstalk óptico é um problema de dois modos, primeiro aumenta o limite mínimo no disparo de um discriminador uma vez que apenas um único evento de ruído pode disparar vários pixels. Segundo, baixa a resolução em energia devido ao aumento de flutuações estatísticas.

O maior desafio de futuro é o aumento da eficiência de detecção de fótons para valores acima dos 50% para uma gama de comprimentos de onda grande (300 nm a 600 nm). Os últimos protótipos atingem eficiências de $\sim 40\%$ em torno dos 500 nm o que ultrapassam a eficiência dos tubos fotomultiplicadores convencionais nestes comprimentos de onda. Aumentar a eficiência de detecção em comprimentos de onda abaixo dos 400 nm aparenta ser particularmente difícil devido à profundidade de penetração no silício ser muito curta para fótons com estes comprimentos de onda.

Em suma, pode dizer-se que o SiPM se tornou vastamente aceite como um detector de fótons promissor para uma vasta gama de aplicações. O estado actual de desenvolvimento é suficiente para algumas aplicações mas ainda se encontra longe para aplicações nas quais os sensores, com áreas maiores e uma muito mais alta eficiência na detecção de fótons, especialmente na região dos comprimentos de onda do azul, são necessários.

É ainda de mencionar que o princípio de funcionamento permite a construção de uma grande variedade de configurações em termos de área, dimensão do pixel, área de separação dos pixels, afinação da sensibilidade espectral, número mínimo permitido para contagens no escuro, crosstalk aceitável, tensão de funcionamento, etc. O número

de variantes possíveis será muito maior comparado com as dos APDs clássicos ou PMTs. Por um lado é possível adequar o fabrico para servir a aplicação, mas por outro, não será muito fácil atingir a standardização que permita a redução de custos de produção destes detectores [35].

2.5. Concentradores ópticos

Tendo em consideração que o objectivo do trabalho trata da medição da radiância de uma fonte de baixa intensidade, é desejável que o sinal obtido tenha uma amplitude tão grande quanto possível para melhorar ao máximo a relação sinal ruído. A solução mais óbvia seria a de projectar um sistema óptico de produção de imagem com uma abertura numérica muito elevada, ou seja, um número f ($F/\#$) muito baixo. Um dos resultados mais interessantes a emergir neste campo é uma classe de concentradores muito eficientes que teriam muitas aberrações se utilizados como sistemas formadores de imagem. Mesmo assim, como concentradores são substancialmente mais eficientes que sistemas formadores de imagem e podem ser desenhados para cumprir ou aproximar o limite teórico de concentração. Este tipo de concentradores é designado por colectores ópticos concentradores não produtores de imagem. A utilização deste tipo de sistema permite concentrar a potência emitida pela fonte no detector, conseguindo um ganho relativamente à situação directa sem a introdução de factores de ruído que normalmente estão associados ao uso dos amplificadores de implementação electrónica [51].

2.5.1. Limites da concentração

O limite de concentração pode ser analisado através da radiação de corpo negro, ou seja, para um limite máximo de concentração, existe um equilíbrio térmico entre o emissor e o receptor. Se tomarmos o exemplo mais comum de aplicação deste tipo de concentradores, a colecção de energia solar, esta tem um máximo de irradiância a rondar 1kW/m^2 , embora dependa de muitos outros factores, normalmente referenciado por S . Se tentarmos absorver esta potencia incidente num corpo negro perfeito, a temperatura de equilíbrio T , será:

$$\sigma T^4 = s$$

onde σ é a constante de Boltzman. Para este exemplo de colecção da radiação solar, esta temperatura será de 364° Kelvin, um pouco abaixo da temperatura de ebulição da água. Para efeitos de colecção de energia para utilização industrial ou no caso de baixa intensidade é necessário aumentar a irradiância no corpo negro que colecta a energia, para tal é necessário que este tenha uma área inferior à da fonte [51]. Neste sentido o rácio entre as áreas de feixe de entrada e de saída do sistema constitui a principal propriedade de um concentrador (Figura 2-34), isto deve-se ao facto de que a temperatura de equilíbrio do corpo negro absorvedor é proporcional à raiz quarta deste rácio. Esta taxa é referenciada por C e denominada taxa de concentração, ou seja:

$$C = A/A'$$

Nesta definição considerou-se que existe compressão em ambas as dimensões transversas, embora haja aplicações nas quais esta seja apenas feita a uma das dimensões.

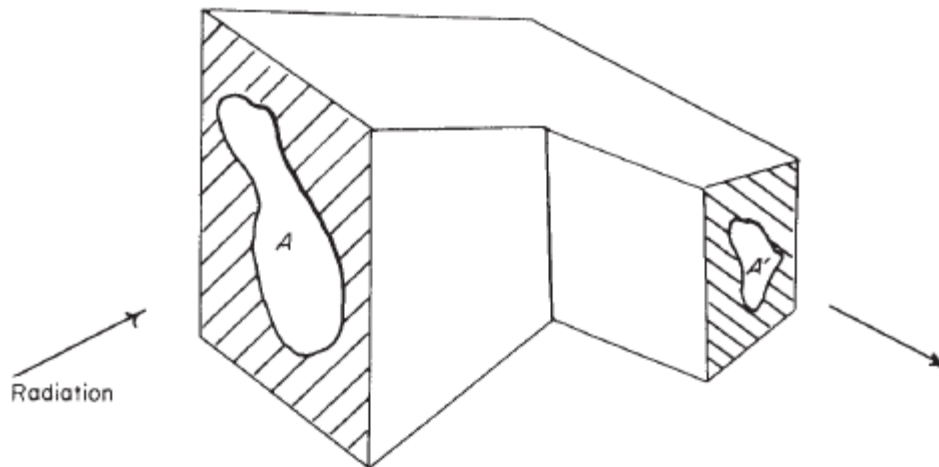


Figura 2-34 – Diagrama esquemático de um concentrador [51]

O limite máximo para um concentrador com simetria de revolução (concentrador rotacional), para uma fonte circular no infinito e um semi-ângulo de visão θ_i , o valor C_{\max} é dado por

$$C_{\max} = 1/\sin^2 \theta_i.$$

Este valor constitui o máximo teórico para a taxa de concentração mas assume que, no sistema utilizado, os seus constituintes sejam perfeitos, superfícies 100% reflectoras, as formas sejam perfeitas, o que não é possível na prática. [51]

2.5.2. Concentrador do tipo RR

Um concentrador do tipo RR é um concentrador que utiliza uma lente positiva para concentrar a potência luminosa incidente, esta concentra a potência incidente sobre a região paraxial da lente numa outra superfície de área inferior a uma distância desta. Para uso de uma lente como concentrador é dispensável a consideração de aberrações, esféricas ou cromáticas, sendo apenas relevante a possível existência de coma uma vez que este gera uma zona escura, onde não há luz [51].

Para desenhar um concentrador RR é necessário a escolha de uma lente com o menor número f (F/#) possível, isto é, como $F\# = f/d$, onde f é a distância focal e d o diâmetro da lente. A escolha do menor número f deve-se ao facto de que quanto maior for o diâmetro, maior será o ângulo sólido em que a luz será colectada e maior será a concentração uma vez que a área do detector poderá ser mais reduzida. A distância focal da lente é escolhida de acordo com a configuração do sistema de colecção mas será tão pequena quanto possível para que possa ser colocada a uma menor distância da fonte, produzindo uma imagem real, e de forma a que o ângulo sólido seja tão grande quanto possível e seja colectada a maior quantidade de luz.

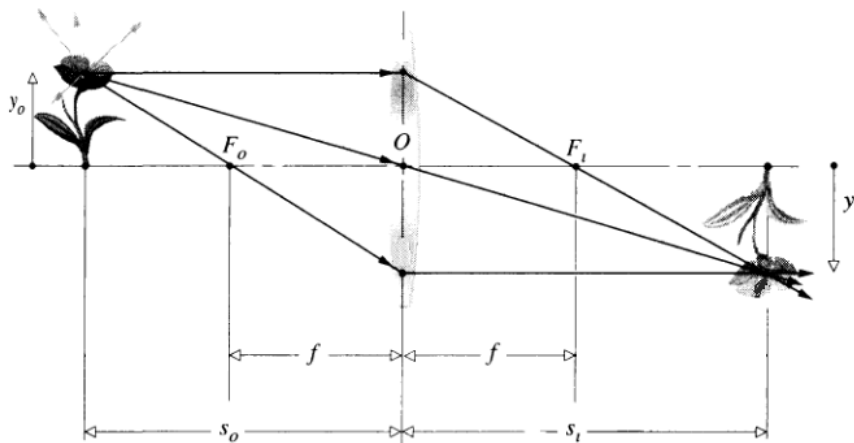


Figura 2-35 – Posição de imagem e objecto para uma lente fina positiva.

A geometria espacial mais favorável a este tipo de concentrador coloca a fonte e o detector paralelos entre si e com a perpendicular aos respectivos centros a corresponder ao eixo óptico do sistema (Figura 2-35). Para obter a posição dos elementos que compõem este concentrador é necessário determinar a ampliação transversa do sistema, esta é a relação entre as alturas do objecto e da imagem, no caso de uma fonte e detector circular, corresponde aos raios da fonte e detector. Através desta ampliação transversa podem ser retiradas as distâncias objecto e imagem do sistema. A ampliação transversa, M_T do sistema é dada por:

$$M_T = -\frac{y_i}{y_o} = -\frac{s_i}{s_o}$$

onde y_i é a altura do detector e y_o a altura da fonte, s_i é a distância imagem e s_o a distância objecto. Neste caso quanto maior for a concentração menor será o módulo da ampliação transversa [52].

Definindo a taxa de concentração, ou a ampliação transversa, a colocação espacial dos componentes fica definida em termos de distâncias objecto e imagem para um conjunto objecto e imagem reais, o que implica uma imagem invertida. Como está definida a ampliação transversa e as distâncias objecto e imagem a escolha da distância focal da lente deve obedecer à equação de planos conjugados, ou seja

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{s_o} + \frac{1}{s_i}$$

Daqui resulta um concentrador capaz de efectuar uma transferência do total do fluxo radiante que atinge a região paraxial da lente, e transferi-lo para a área sensível do detector com uma área inferior [51-54].

3. Parte Experimental

3.1. *Caracterização da luz emitida pelas reacções de EQL*

A emissão de luz por parte da reacção química utilizada pela lumisense é a emissão de luz do luminol. Esta emissão dá-se diferencialmente sobre o eléctrodo de trabalho, no qual é aplicado um potencial. A emissão é isotrópica, sem direcção preferencial de emissão e provem de uma origem quase bi-dimensional, neste caso a superfície circular do eléctrodo de trabalho. Uma vez que se trata de uma emissão isotrópica, esta é uma fonte lambertiana. [23,29] O espectro característico desta emissão situa-se entre os 350 nm e os 600 nm (Figura 3-1).

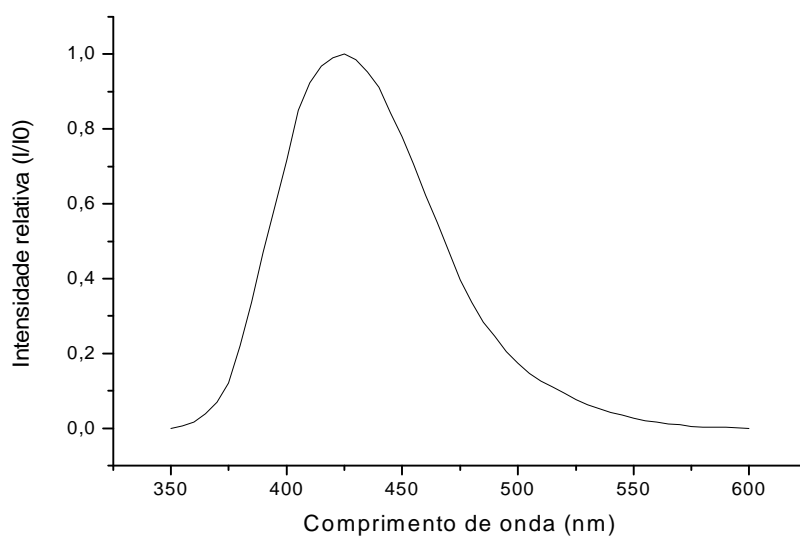


Figura 3-1 – Espectro de emissão do Luminol

3.2. *Quantificação da luz emitida pela reacção do luminol com peróxido de hidrogénio*

Para proceder à quantificação da quantidade de luz emitida foi utilizado como padrão primário o fotomultiplicador utilizado no laboratório, Hamamatsu H9858. Ao considerar este fotomultiplicador como padrão primário implica a confiança de que a informação fornecida pelo fabricante é correcta e suficiente para a sua utilização, nomeadamente a informação sobre o ganho e sobre a sensibilidade do foto cátodo, que se encontra na Figura 3-2. A informação presente nas especificações sobre o ganho, este é apenas apresentado relativamente à voltagem de controlo de 0,800 V e para o pico de sensibilidade, que se encontra nos 420 nm, é apresentado como sensibilidade do foto cátodo e como sensibilidade do ânodo. A partir destes valores apresentados é possível retirar o valor do ganho para a secção dos dínodos, que não tem dependência espectral, apenas dividindo o valor da sensibilidade do cátodo pelo da sensibilidade do ânodo. A leitura das medições do fotomultiplicador é feita em voltagem através do uso de uma resistência de carga, neste caso de 3,3 K Ω , ou seja, é adicionado um ganho de transimpedância de 3300. Assim sendo o ganho para uma voltagem de controlo de 0,800 V é $(4,3E4/(62E-3)).3300$, ou seja, 2,29E9.

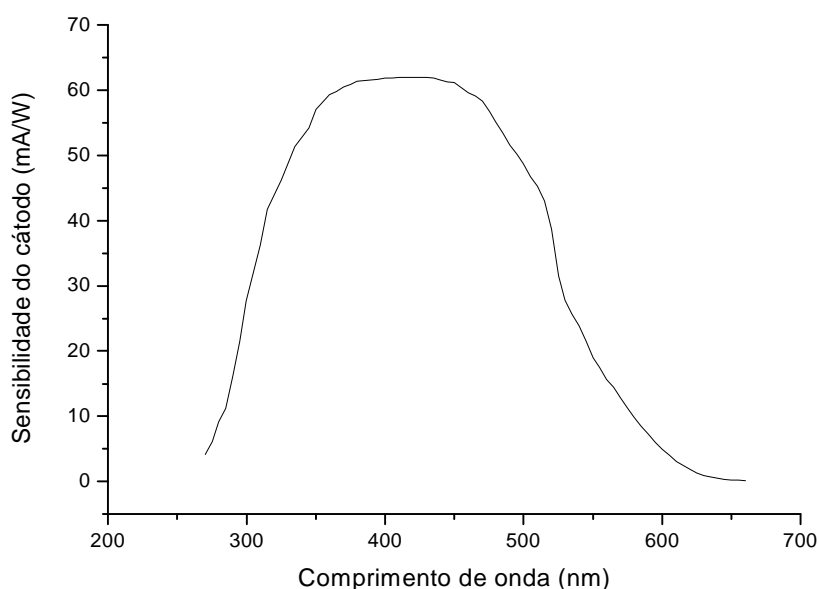


Figura 3-2 – Sensibilidade do fotocátodo do PMT Hamamatsu H9858

De forma a poder utilizar o fotomultiplicador com qualquer das voltagens de controlo disponíveis, entre 0,400 V e 0,900 V, é necessário proceder à calibração do ganho para esses sinais de controlo. Para a calibração do ganho foi utilizada uma fonte de luz constante, neste caso um LED de cor azul, e registada a integração de sinal do PMT durante um período de tempo fixo para diferentes voltagens de controlo, o que permite calcular o ganho relativo entre elas e, tomando o valor fornecido para a voltagem de controlo de 0,800 V é possível obter todos os outros valores para o ganho. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3-3 e na Tabela 3-1.

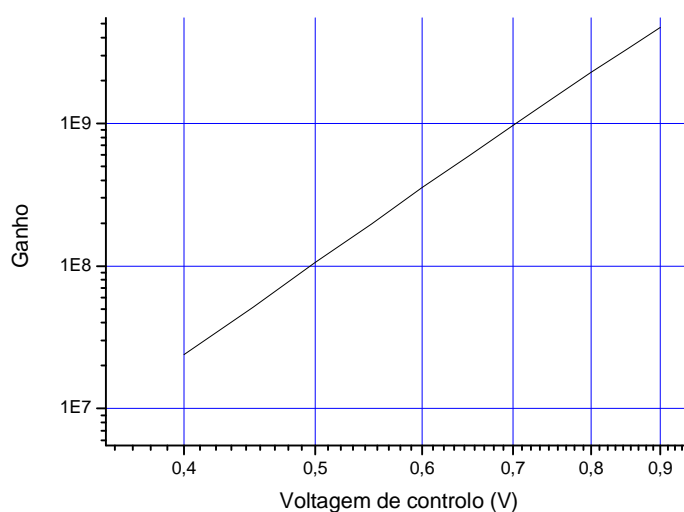


Figura 3-3 – Variação do ganho com a voltagem de controlo para o PMT Hamamatsu H9858

V controlo (V)	Ganho
0,4	2,40E7
0,45	5,16E7
0,5	1,06E8
0,55	1,98E8
0,6	3,56E8
0,65	5,96E8
0,7	9,71E8
0,75	1,51E9
0,8	2,29E9
0,85	3,32E9
0,9	4,69E9

Tabela 3-1 – Valores de ganho para as respectivas voltagens de controlo

A quantificação de luz emitida é feita pela aquisição de dados para varias concentrações de peróxido e com o objectivo de estabelecer limites superior e inferior para o funcionamento dos detectores a testar. Em cada caso o sinal obtido corresponde a um pulso de 200 ms de duração com uma forma que se pode observar na Figura 3-4 correspondente, neste caso, a uma concentração de 100 micro Molar de peróxido.

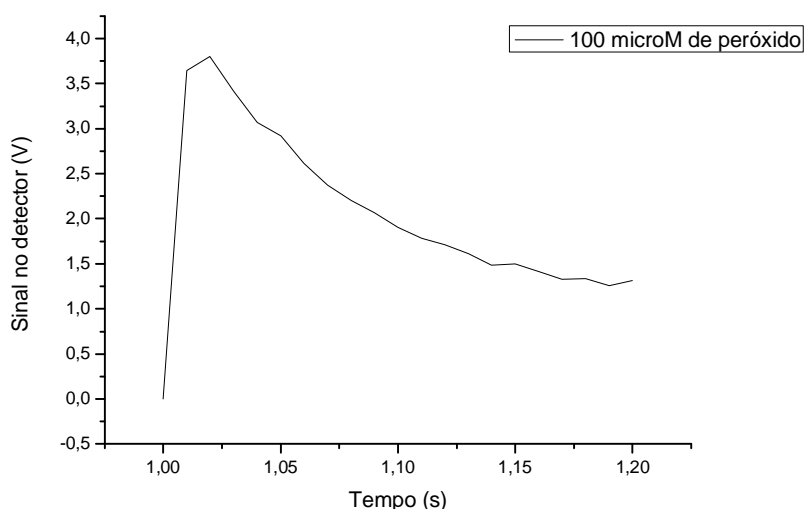


Figura 3-4 – Sinal obtido no detector para uma concentração de 100 μM de peróxido de hidrogénio.

Fazendo a integração do sinal podemos obter a energia em Joules depositada no detector nesse período de tempo. Para calcular a energia depositada é necessário proceder à eliminação do ganho do fotomultiplicador e inverter a sensibilidade do foto cátodo. Para tal utilizou-se uma média ponderada calculada em intervalos de 5 nm quer para a sensibilidade do foto cátodo como para o espectro de emissão do luminol, tendo em conta a distribuição relativa da quantidade de luz emitida por cada intervalo no espectro do luminol. Obtendo a energia depositada, basta dividir pelo tempo de aquisição para ter fluxo total no detector em Watts. Como é conhecida a área sensível do detector (circular com 8mm de diâmetro, ao que corresponde uma área de $5,03\text{E-}5 \text{ m}^2$) podemos calcular a irradiância no detector em Watts por metro quadrado.

Como a fonte emissora de luz é lambertiana, esta tem uma radiância constante e obedece à lei dos co-senos de Lambert [20,29]. A Figura 3-5 mostra um esquema da montagem experimental onde r corresponde ao raio da fonte, ou seja, o raio do

eléctrodo, 2mm, f corresponde à distancia entre a fonte e o detector, 15 mm, P é o ponto central da área sensível do fotomultiplicador. O semi-ângulo de visão do detector para a fonte está assinalado por α e Ω é o ângulo sólido no qual existe a transferência de fluxo entre a fonte e o detector. A montagem experimental real tem uma rotação de 90° em sentido directo uma vez que a fonte se trata de uma solução contida numa célula sobre a qual é colocado o detector.

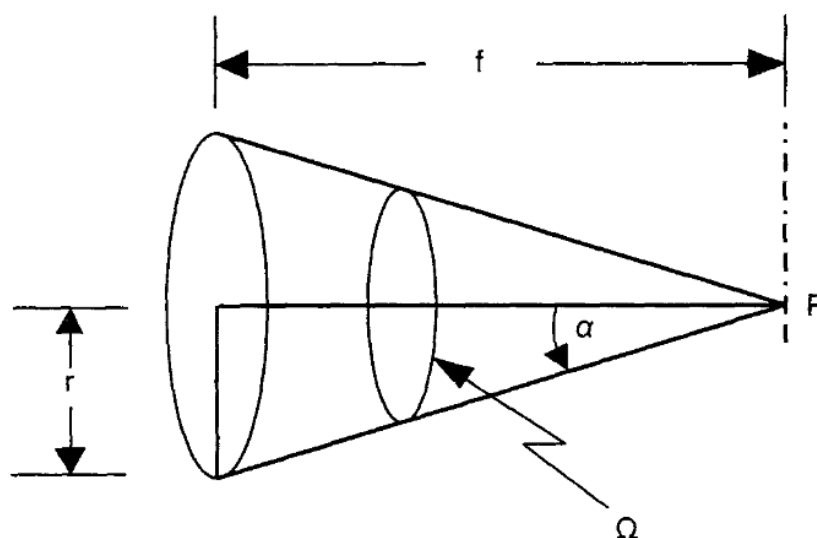


Figura 3-5 – Esquema da montagem experimental utilizada

O cálculo da radiância da fonte depende apenas de dois factores, a distância e o ângulo sólido e é dado por $L_P = E/(\pi \cdot \sin^2 \alpha)$ [24,27,30,33]. Uma compilação dos resultados obtidos pode ser vista na Tabela 3-2 e nas figuras 3-5 e 3-6.

Concentração (microM)	Integração do sinal (200 ms) (V.s)	Energia depositada (J)	Potência no detector (W)	Irradiância no detector (W/m ²)	Radiância da fonte (W/m ² .sr)
5	2,51E-02	1,85E-10	9,25E-10	1,84E-05	6,77E-05
10	4,66E-02	3,44E-10	1,72E-09	3,42E-05	1,26E-04
20	8,94E-02	6,59E-10	3,29E-09	6,55E-05	2,41E-04
40	1,72E-01	1,27E-09	6,33E-09	1,26E-04	4,64E-04
60	2,61E-01	1,92E-09	9,62E-09	1,91E-04	7,05E-04
80	3,40E-01	2,51E-09	1,25E-08	2,50E-04	9,18E-04
100	4,21E-01	3,11E-09	1,55E-08	3,09E-04	1,14E-03

Tabela 3-2 – Resultados do cálculo da radiância das reacções de luminol com peróxido de hidrogénio

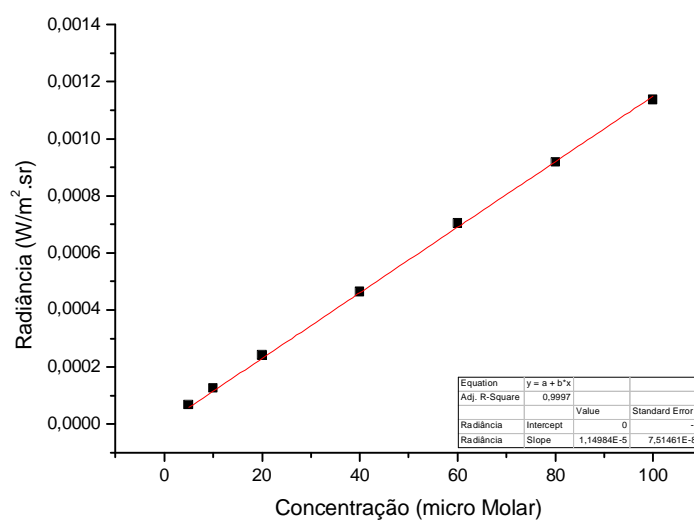


Figura 3-6 – Variação da radiância de emissão da reacção do peróxido com luminol em função da concentração de peróxido de hidrogénio

A partir destes resultados é possível estabelecer limites quanto aos limites de funcionamento nos quais os detectores a testar deverão funcionar embora seja desejável uma sensibilidade maior, ou seja, que o limite inferior seja reduzido para o valor mais baixo possível por forma a se poder trabalhar com concentrações inferiores a $5\mu\text{M}$.

3.3. *Calibração de um LED azul para teste dos detectores*

Os testes efectuados para escolha do detector a implementar no dispositivo a ser desenvolvido foram realizados com recurso a um LED azul cuja curva de emissão espectral é próxima da curva de emissão do luminol (Figura 3-7). A luz desse LED incide sobre um difusor criando uma fonte lambertiana com 1 cm de diâmetro. Para poder fazer uso desse radiador lambertiano procedeu-se a uma calibração deste utilizando o fotomultiplicador H9858 e a informação da emissão espectral do LED fornecida pelo fabricante (Kingbright). Para proceder à calibração do LED o procedimento foi idêntico ao utilizado para a quantificação da luz emitida pela reacção do peróxido com o luminol, diferindo por se registar a corrente que atravessa o LED (em vez da concentração de peróxido na solução), por se tratar da integração de 5 pulsos de luz de 200 ms cada (o que prefaz 1 segundo de integração) e tendo em conta o diferente espectro de emissão. As medições foram realizadas com a fonte a uma distância de 1,5 mm entre a fonte e a superfície sensível do detector, esta distância corresponde à distância entre a superfície da cápsula envolvente do fotomultiplicador e a fonte a calibrar.

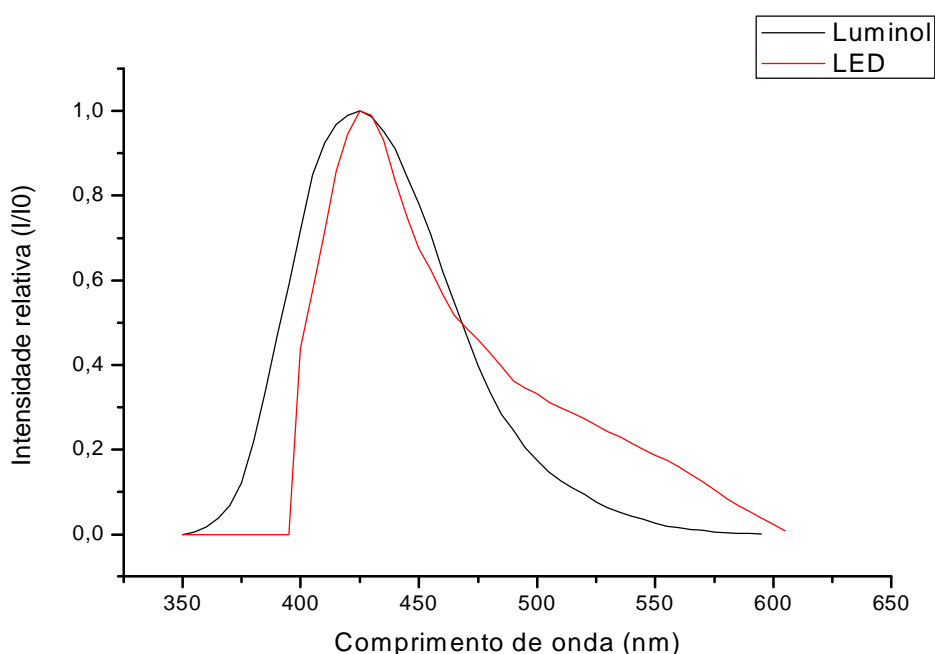


Figura 3-7 – Espectros de emissão do Luminol e do LED utilizado para os testes dos detectores

Da calibração do LED resultou a curva presente na Figura 3-8, obteve-se a curva da característica do díodo. Esta curva é caracterizada por um patamar quando aplicadas correntes de baixo valor, seguida de uma secção de variação linear entre a corrente aplicada e a tensão entre os terminais do díodo. A secção linear da característica corresponde à zona de funcionamento normalmente utilizada. A parte superior da característica não se encontra na figura mas é constituída por um patamar superior onde ao aumento da corrente que atravessa o díodo corresponde uma variação muito baixa na tensão entre os seus terminais, esta parte da característica não é normalmente utilizada pois pode danifica-lo, corresponde a um modo de funcionamento onde existe o perigo de danificar ou destruir o díodo. No caso em questão, a tensão medida corresponde à emissão de luz detectada pelo fotomultiplicador. Esta curva permite estabelecer uma relação directa entre a corrente que percorre o díodo e a radiância correspondente. A equação obtida para calibração da fonte foi:

$$y = 7,09696E-15x^6 - 9,15596E-13x^5 + 4,20587E-11x^4 - 7,84722E-10x^3 + 6,21090E-09x^2 - 1,51027E-08x$$

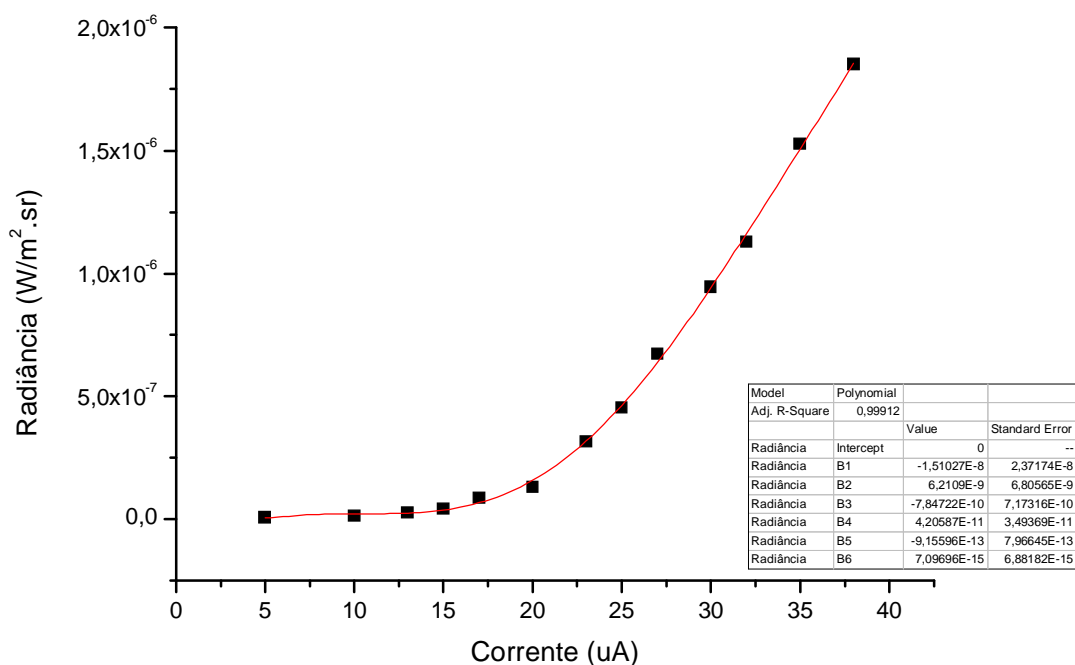


Figura 3-8 – Curva de calibração da radiância do radiador lambertiano utilizado para testes dos detectores

3.4. Fonte de tensão para polarização dos detectores

Para efectuar a correcta polarização inversa dos detectores foi necessário montar uma fonte de alta tensão que conseguisse atingir as tensões de polarização adequadas. Para tal foi utilizado um integrado fabricado pela Maxim Integrated Products e o circuito periférico que constam de um documento fornecido por estes para polarização de fotodíodos de avalanche. Este circuito é composto por um integrado, um step-up converter e componentes externos necessários ao seu funcionamento e por um duplicador de tensão uma vez que a tensão de saída máxima para este integrado é de 36 V. O circuito utilizado permite produzir tensões de polarização que variam entre os 24,5 V até aos 69,5 V com uma corrente de saída máxima de 5 mA a partir de uma fonte de alimentação de 5 V (Figura 3-9).

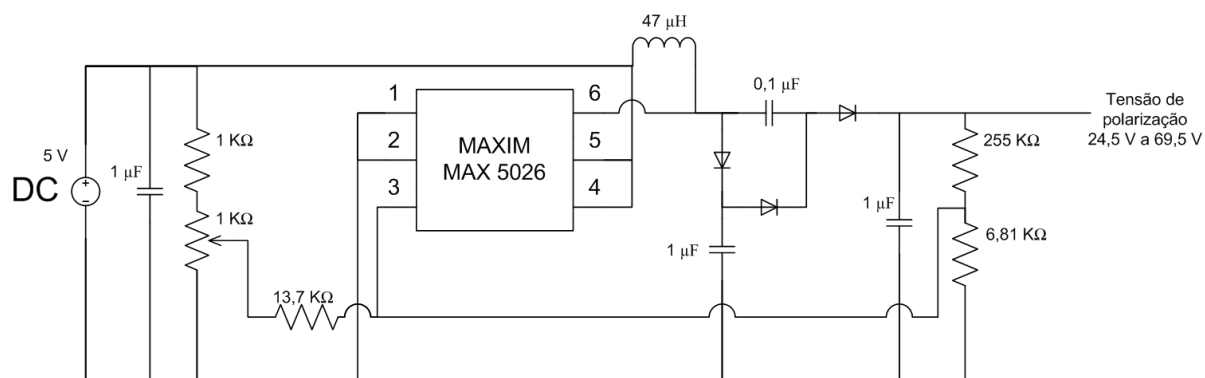


Figura 3-9 – Fonte de tensão para polarização dos detectores

3.5. *Electrónica para os detectores SensL com amplificador de transimpedância*



Figura 3-10 – Detectores SensL equipados com amplificadores de transimpedância.

Esquerda SPMMicro (1 mm de diâmetro); Direita SPMMini (1 mm de diâmetro) equipado com modulo de arrefecimento por efeito de Peltier

Para operar os detectores SensL (SPMMicro e SPMMini – Figura 3-10) equipados com placas de amplificação de transimpedância foi necessário dispor de uma fonte de -5 V, uma vez que a alimentação disponível era apenas proporcionada por um rectificador de tensão de 5 V foi necessário implementar um inversor para produzir a tensão de -5 V necessária. O inversor foi implementado utilizando o integrado TC7662A e dois condensadores (Figura 3-11).

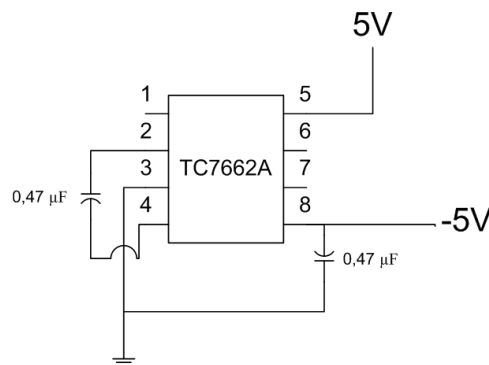


Figura 3-11 – Circuito inversor utilizado como fonte de tensão de -5 V

Após testes preliminares realizados com um LED azul revelou-se necessária utilização de um filtro passa-baixo uma vez que o sinal obtido continha muito ruído de alta-frequência o que diminuía consideravelmente a relação sinal ruído. Para tal foi utilizado um filtro butterworth de 2ª ordem projectado para 16 Hz utilizando um amplificador operacional do tipo 741CN (Figura 3-12), o que produz uma atenuação de

40 dB por década acima desta frequência de corte (o diagrama de Bode correspondente encontra-se na Figura 3-13). [55]

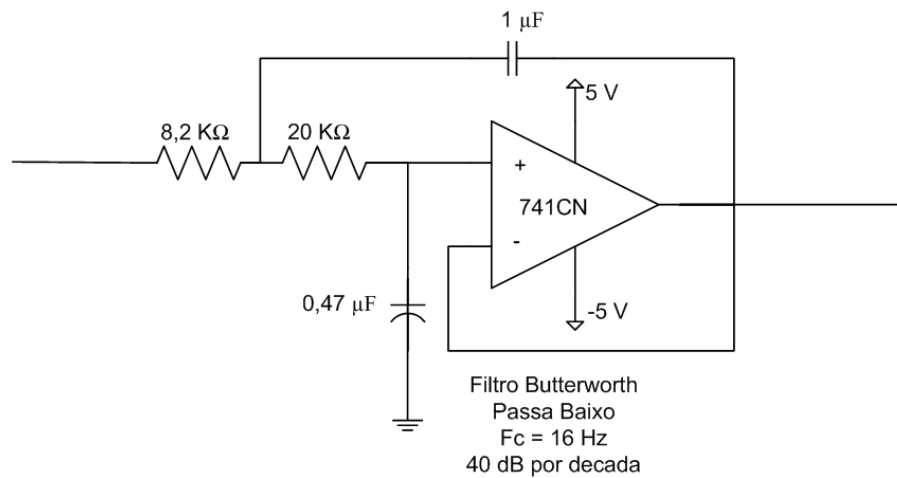


Figura 3-12 – Filtro passa baixo do tipo Butterworth de 2ª ordem com frequência de corte aos 16 Hz

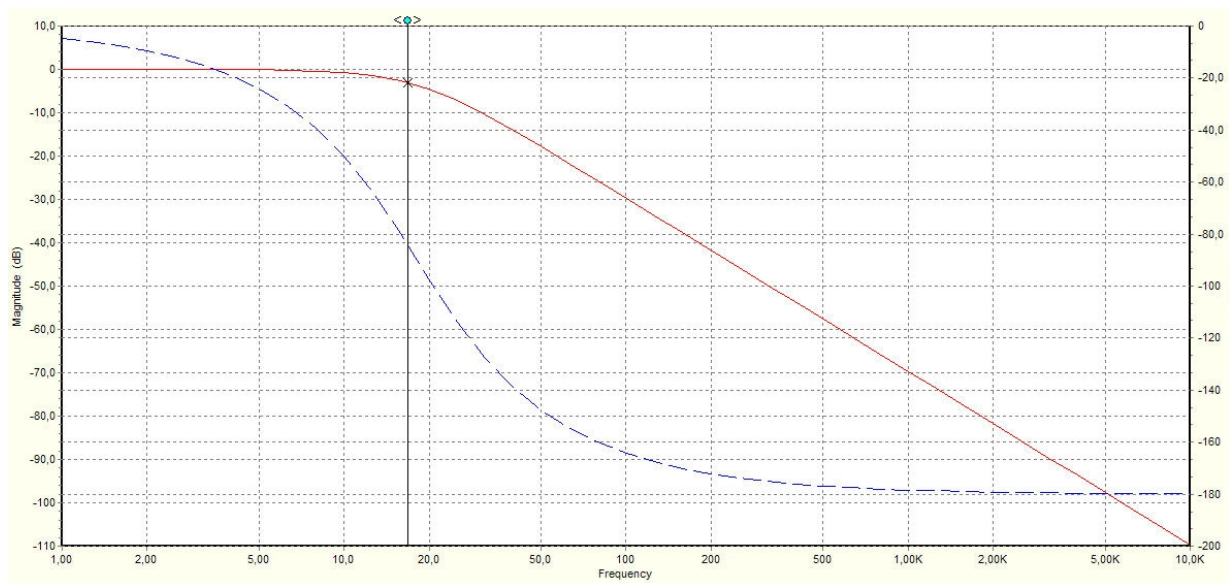


Figura 3-13 – Diagrama de Bode do filtro utilizado. A azul encontra-se o atraso de fase induzido pelo filtro e a vermelho a variação de amplitude induzida pelo filtro, ambos em função da frequência.

Para aquisição do sinal destes sensores foi utilizado um amplificador de instrumentação da Burr-Brown INA114 (Figura 3-14), este trata-se de um amplificador diferencial, o objectivo do uso deste amplificador foi que o sinal produzido pelo detector é invertido, isto é, estável num valor máximo sem luz e com um decréscimo de potencial na presença de luz. Deste modo foi possível obter um sinal que é mínimo sem iluminação e com uma tensão positiva quando iluminado, funcionando como

amplificador inversor. A resposta deste amplificador é dada por $V_{out} = G.(V_{in}^{+} - V_{in}^{-})$. O esquema de ligação deste amplificador está na Figura 3-14, o ganho é controlado através da resistência R_g sendo de $100\ \Omega$ no caso do SPMMicro, a que corresponde um ganho de aproximadamente 501, e de $500\ \Omega$ no caso do SPMMini, a que corresponde um ganho de aproximadamente 101.

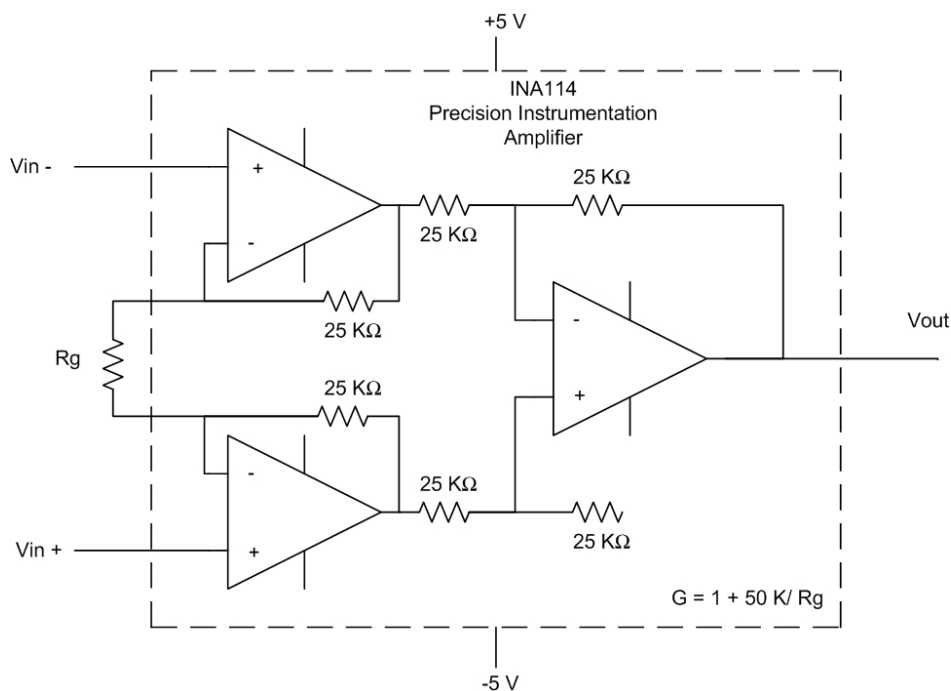


Figura 3-14 – Amplificador de instrumentação INA114

3.6. *Electrónica para o detector MPPC da Hamamatsu*

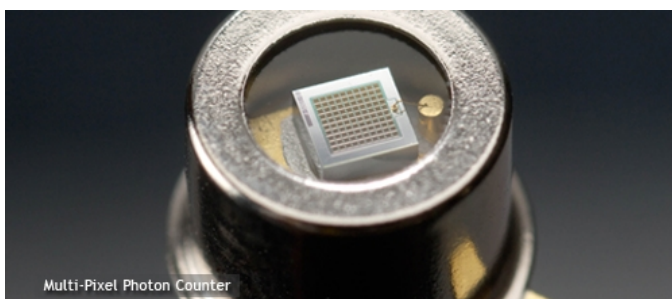


Figura 3-15 – MPPC da Hamamatsu

A utilização do MPPC da Hamamatsu (Figura 3-15) exige a montagem de um circuito para regulação da tensão de polarização (68 V a 70 V), utilizando um filtro

passivo passa baixo com uma frequência de corte de 160 Hz, e uma resistência de carga, que funciona como amplificador de transimpedância, que lhe confere um ganho de 10.000, o esquema do circuito encontra-se na Figura 3-16.

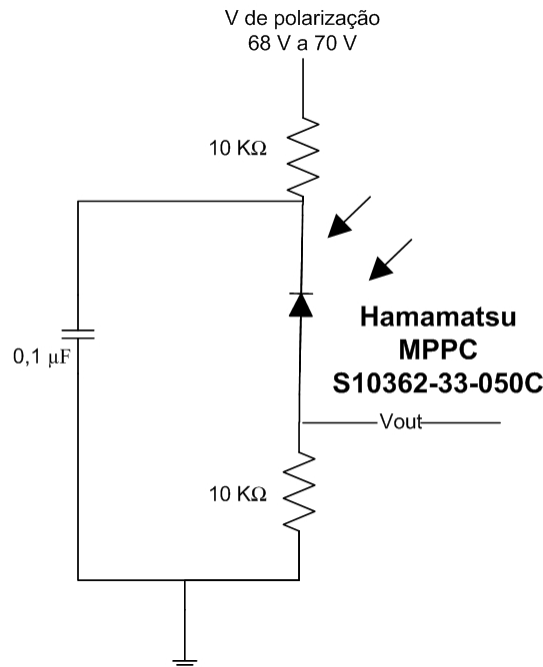


Figura 3-16 – Circuito de ligação do detector MPPC da Hamamatsu

A aquisição do sinal é feita através de um amplificador operacional MCP607 utilizando um circuito de amplificação não inversor feito com um par de resistências de 1 MΩ e outra de 1KΩ, o que faz um ganho em tensão $G = 1 + 1M/1K = 1001$ [59], o esquema da montagem deste amplificador encontra-se na Figura 3-17.

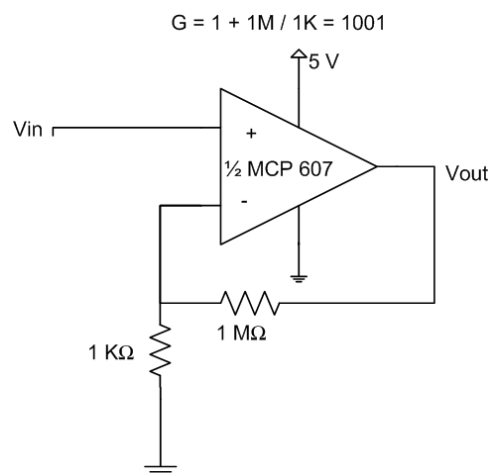


Figura 3-17 – Esquema do amplificador não inversor utilizado. O ganho produzido por este amplificador é de 1001

Testes preliminares realizados com este sensor utilizando o LED calibrado como fonte revelaram que a utilização de filtros não melhora a relação sinal ruído para este detector.

3.7. *Electrónica para o detector SPMMicro da SensL sem amplificador de transimpedância*



Figura 3-18 – SPMMicro da SensL com 1 mm de diâmetro

A montagem da electrónica necessária à utilização deste detector (Figura 3-18) é igual à necessária para o MPPC da Hamamatsu, sendo que apenas neste caso a tensão de polarização varia entre os 29 V e os 36 V. O circuito de amplificação utilizado é também idêntico ao utilizado para o MPPC, com um ganho 1000 por parte do amplificador e de 10.000 por ganho de transimpedância gerado pela resistência de carga de 10 K Ω . Os testes preliminares com utilização da fonte calibrada também revelaram que não existem melhorias com o uso de filtros electrónicos na relação sinal ruído.

3.8. *Teste dos detectores com o LED calibrado*

Com o uso do LED calibrado anteriormente procedeu-se a testes com os detectores escolhidos com o intuito de escolher o que melhor se adapta à substituição das funções cumpridas até então pelo fotomultiplicador. Com este objectivo foram recolhidos dados experimentais relativos à variação do ganho com a tensão de polarização, dados da resposta dos detectores em função da radiância da fonte calibrada e variação do número de contagens de fundo com a tensão de polarização. O estudo das

contagens de fundo é feito substituindo o sinal de fundo pelo seu equivalente em potência, ou seja, a potência incidente que geraria um sinal com essa amplitude.

A montagem experimental, assim como a configuração espacial a implementar no aparelho desenvolvido, é de que o detector se encontra em linha de visão e centrado com o eléctrodo de trabalho onde ocorre a emissão de luz. Um dos factores dominantes na medição da luz emitida é a distância entre a fonte e a superfície sensível do detector, a energia depositada varia inversamente com o quadrado desta [20,56]. Por este motivo todos os testes foram realizados de forma a minimizar esta distância, ou seja, os testes foram realizados encostando a frente da cápsula exterior que protege o sensor à fonte, deste modo a distância de trabalho dos detectores (de acordo com dados dos fabricantes) é de 2,104 mm para o SPMMicro com amplificador de transimpedância (cápsula TO8); 2,11 mm para o SPMMini (cápsula TO8); 0,45 mm para o MPPC (espessura da camada de resina epóxida); 0,9 mm para o SPMMicro sem amplificador (cápsula TO18). Cada um dos detectores a testar é colocado de modo a que as superfícies da fonte e detector estejam paralelas entre si e que o seu centro atravessasse o eixo óptico do sistema. A possibilidade desta redução de distância deve-se a uma mudança na geometria espacial a implementar. Nesta nova geometria o eléctrodo até então utilizado foi substituído por um feito de ITO (Indium Tin Oxide) sobre um substrato de PET ou vidro. O facto deste agora ser transparente, com uma transmissão superior a 90 % na gama espectral relevante, permite a colocação do detector por baixo do eléctrodo, o que o protege de contacto com a solução no caso de eventuais fugas e permite que este seja colocado mais próximo uma vez que não há necessidade de contar com a distância introduzida pela altura da célula onde é colocada a solução a analisar.

O estudo do ruído de fundo assume que este é zero para tensões de polarização muito baixas, pouco acima da tensão de ruptura. Com base nestes dados foi feita uma equivalência entre o fundo medido e a potência de luz incidente equivalente a esta resposta por parte do detector.

Uma vez que o aumento da tensão de polarização aumenta também a sensibilidade do detector, após os ensaios realizados para o ganho, foi escolhida uma tensão de polarização fixa que abranja os limites operacionais para os quais se destinam a funcionar os detectores. A fixação da tensão de polarização destina-se a que no dispositivo final a ser desenvolvido não haja necessidade de que o seu utilizador tenha de escolher qual a polarização mais adequada, tornando a sua utilização mais fácil.

Depois de fixada esta tensão procedeu-se do mesmo modo que anteriormente e foi registada a resposta de cada detector para vários valores de radiância da fonte. As medições foram feitas utilizando um filtro passa alto com uma constante de tempo elevada (aproximadamente 15 segundos) de modo a suprimir a componente continua do sinal, ou seja, as contagens de fundo. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

- SensL SPMMicro com amplificador de transimpedância

O SPMMicro (Figura 3-10) é um SiPM com uma área sensível circular com 1 mm de diâmetro constituída por 400 pixeis individuais. Este modelo vem equipado com uma placa de amplificação de transimpedância e montado no interior de uma cápsula do tipo TO8 (Figura 3-10). Os testes foram realizados com uma distância de 2,104 mm (distância fornecida pelo fabricante, entre a superfície do detector e a sua área sensível) entre a fonte e a superfície sensível do detector. O circuito de amplificação utilizado foi o esquematizado na Figura 3-14 seguido pelo filtro passa baixo da Figura 3-12. O circuito de amplificação foi testado revelando que este proporcionava um ganho de 867. Na figura 3.19 está a variação do ganho em função da tensão de polarização.

A radiância da fonte utilizada é constante e assim é possível calcular a irradiância no detector, isto permite-nos calcular a potência da luz incidente e consequentemente o ganho do detector. Para obter o ganho do detector é retirado ao valor medido, o ganho electrónico implementado, neste caso de 867. Neste caso, o valor do ganho inclui o ganho de transimpedância fornecido pela placa de amplificação que nele vem acoplada e cujo valor de ganho de transimpedância é fornecido. A potência detectada para uma radiância de $4,63\text{E-}07 \text{ W/m}^2\cdot\text{sr}$ é de $9,71\text{E-}13 \text{ W}$.

Os valores obtidos para o ganho dos detectores são apenas válidos para este espectro de emissão específico uma vez que a sensibilidade dos detectores tem uma dependência espectral. Devido à natureza de funcionamento deste tipo de detectores, este ganho é também o valor do ganho para cada pixel individual [35].

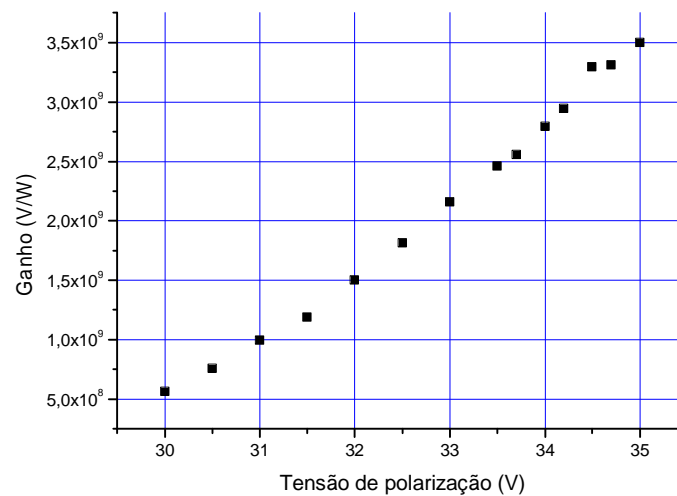


Figura 3-19 – Variação do ganho do detector SPMMicro com amplificador de transimpedância em função da tensão de polarização para uma radiância de $4,63\text{E-}07 \text{ W/m}^2.\text{sr}$

Os dados recolhidos mostram uma tendência linear (Figura 3-19), o que se encontra de acordo com a informação fornecida na ficha técnica do fabricante. De seguida foi registada a resposta do detector a vários níveis de radiância da fonte, o resultado encontra-se na Figura 3-20.

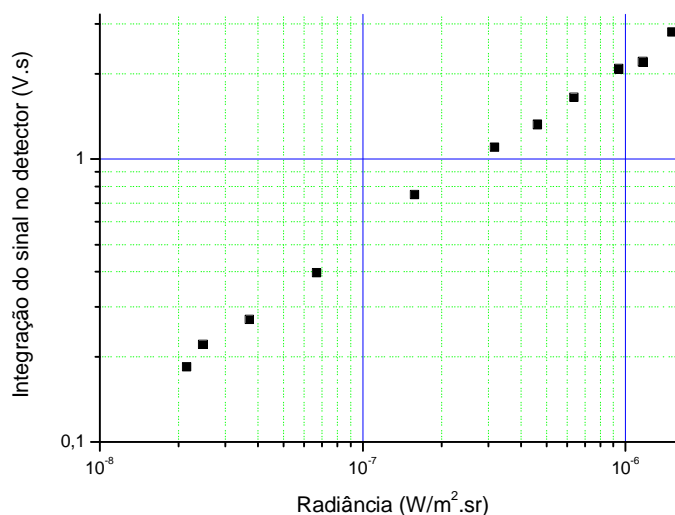


Figura 3-20 – Integração do sinal obtido pelo detector SPMMicro com amplificador de transimpedância em função da radiância da fonte

A resposta deste detector tem uma dependência linear (as escalas do gráfico encontram-se em logaritmo).

Para a utilização dos detectores SPMMicro com amplificador de transimpedância e SPMMini foi necessário utilizar o filtro passa baixo da Figura 3-12 devido à presença de uma grande quantidade de ruído de alta frequência, um exemplo da forma do sinal obtido por estes detectores com e sem utilização do filtro encontra-se na Figura 3-21, onde se pode verificar que existe uma melhoria considerável na qualidade do sinal mas também algum atraso de fase característico da utilização deste tipo de filtro electrónico.

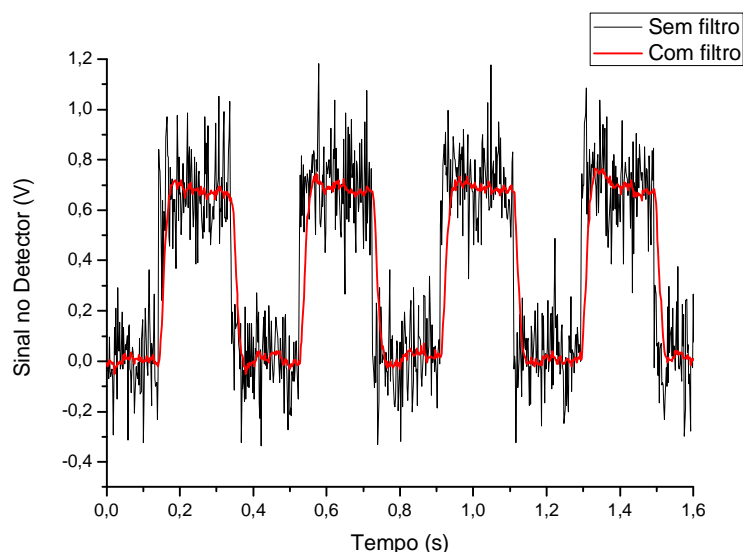


Figura 3-21 – Exemplo do sinal obtido pelos detectores SPMMicro e SPMMini equipados com as respectivas placas de amplificador de transimpedância

Para determinar o ruído de fundo associado às medições realizadas foram recolhidos dados de funcionamento do detector no escuro e calculada e integração do sinal obtido. Uma vez que o ganho para cada voltagem de polarização já foi calculado e baseado neste, é possível calcular o equivalente do ruído de fundo como potência luminosa equivalente de ruído (NEP – Noise Equivalent Power) [58]. O NEP é função da tensão de polarização uma vez que o aumento desta aumenta a sensibilidade e também aumenta a criação de portadores de carga por excitação térmica que fazem disparar os pixels do detector (quer o pixel onde este portador é gerado ou outro adjacente por fenómeno de crosstalk) gerando um sinal, que corresponde à deposição de uma determinada potência luminosa na superfície do detector. Na Figura 3-22 está representada graficamente a variação do NEP com a tensão de polarização, é possível ver que este aumenta linearmente com o aumento da tensão de polarização dentro dos limites nos quais o detector foi testado.

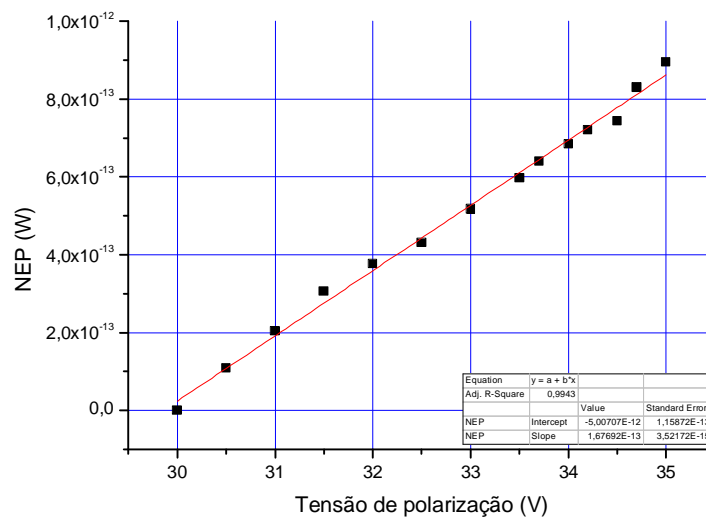


Figura 3-22 – Variação do ruído com a tensão de polarização para o detector SensL SPMMicro com amplificador de transimpedância

- SensL SPMMini

O detector SPMMini assim como o SPMMicro é um SiPM com uma área sensível circular com 1 mm de diâmetro composta por 400 pixels encapsulado numa cápsula do tipo TO8. Este modelo vem equipado com um amplificador de transimpedância e com um módulo de arrefecimento por efeito de peltier, este módulo mantém a superfície do detector a uma temperatura constante de -20° C, o que reduz consideravelmente a geração térmica de portadores de carga e consequentemente o ruído. Este arrefecimento baixa a tensão de ruptura permitindo o seu funcionamento, com igual ganho, a tensões de polarização mais baixas [59]. O circuito utilizado para aquisição do sinal foi o mesmo que anteriormente para o SPMMicro, mas com um ganho inferior, neste caso a resistência R_g utilizada foi de 500 Ω o que proporciona um ganho testado de 81,5. Após a amplificação utilizou-se igualmente o filtro passa baixo da Figura 3-12. Os dados referentes à variação do ganho com a tensão de polarização para uma radiância de 1,85E-06 W/m².sr, à qual corresponde uma potência no detector de 3,88E-12 W encontram-se na Figura 3-23.

Os resultados obtidos vão de acordo com o publicado pelo fabricante, ou seja, que há uma correlação linear entre o ganho do detector a tensão de polarização.

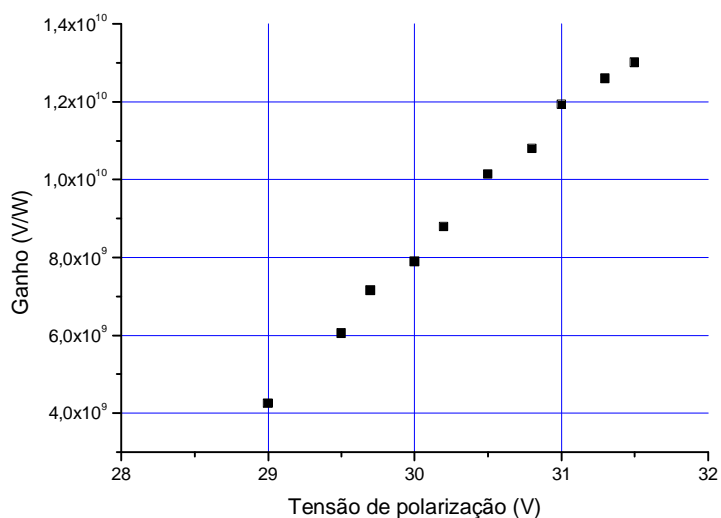


Figura 3-23 – Variação do ganho do detector SPMMini em função da tensão de polarização para uma radiância de $1,85\text{E-}06 \text{ W/m}^2.\text{sr}$

De seguida foi registada a resposta do detector variando a radiância da fonte obtendo-se os resultados da Figura 3-24.

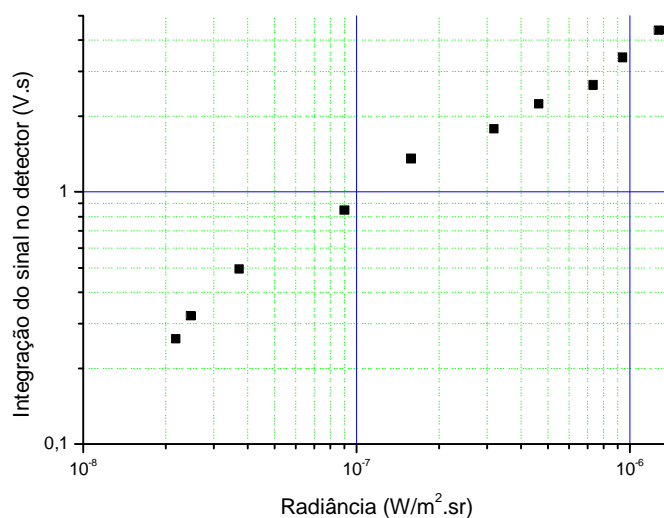


Figura 3-24 – Integração do sinal obtido pelo detector SPMMini em função da radiância da fonte

Assim com para o SPMMicro este detector tem uma resposta proporcional logarítmica característica deste tipo de detectores que intrinsecamente têm uma compressão logarítmica do sinal detectado, esta compressão permite a sua utilização numa maior gama de valores para a fonte de luz cuja potência se pretende medir.

Na Figura 2-29 pode ver-se a variação do NEP em função da tensão de polarização. Para obter este gráfico procede-se como anteriormente, integrando o sinal recolhido a vários valores da tensão de polarização e calculando o seu equivalente de potência luminosa.

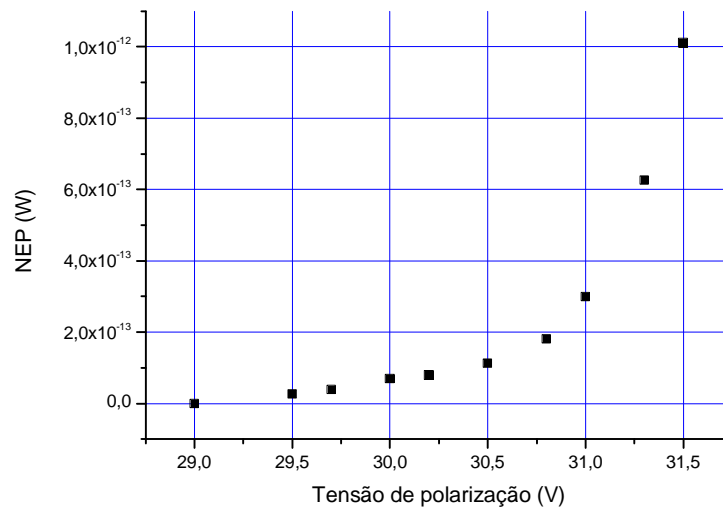


Figura 3-25 – Variação do NEP em função da tensão de polarização para o detector SensL SPMMini

Analisando o gráfico é possível ver que o NEP, para tensões de polarização abaixo de 30,5 V, varia linearmente com a tensão de polarização e acima deste valor tem um crescimento exponencial. Abaixo da tensão de 30,5 V o NEP varia linearmente com a tensão de polarização assim como para o SPMMicro testado anteriormente. O valor elevado de contagens de fundo para tensões de polarização elevadas impede a sua utilização uma vez que as contagens de fundo são suficientes para saturar o amplificador utilizado. A maior estabilidade em tensões mais baixas deve-se ao módulo de arrefecimento por efeito de peltier que equipa este detector. Este módulo, segundo o fabricante, mantém o detector a uma temperatura estável de -20 °C o que reduz o valor da voltagem de ruptura e permite o seu funcionamento a tensões de polarização mais baixas mantendo o ganho elevado [59].

- Hamamatsu MPPC

O detector Hamamatsu MPPC S10362-33-050C é um SiPM com uma superfície sensível quadrada com 3 mm de lado composta por 3600 pixels com 50 μm de lado. O encapsulamento deste dispositivo é composto por um módulo cerâmico coberto por uma resina epóxida, o que reduz a distância de trabalho para este detector para apenas 0,45 mm (a espessura da camada de resina epóxida (dados do fabricante)).

O ganho do amplificador utilizado (Figura 3-17) é de 98, foram utilizadas para tal efeito resistências de 1 M Ω e 10 K Ω (esta última em substituição da resistência de 1 K Ω presente na figura). O valor da resistência de carga utilizada foi de 0,995 K Ω .

Na Figura 3-26 encontram-se os resultados relativos à variação do ganho com a tensão de polarização para uma radiância de 2,21E-06 W/m².sr, à qual corresponde uma potência de 6,22E-11 W na superfície do detector. O ganho tem uma dependência linear com a tensão de polarização verificando o que vem publicado pelo fabricante na ficha técnica do detector.

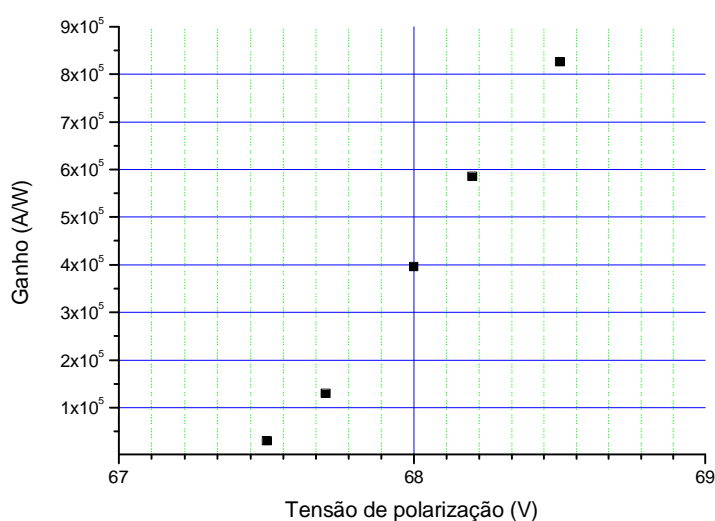


Figura 3-26 – Variação ganho do detector MPPC da Hamamatsu em função da tensão de polarização para uma radiância de 2,21E-06 W/m².sr

De seguida foram adquiridos valores para a resposta do detector em função da radiância da fonte, os resultados encontram-se na Figura 3-27.

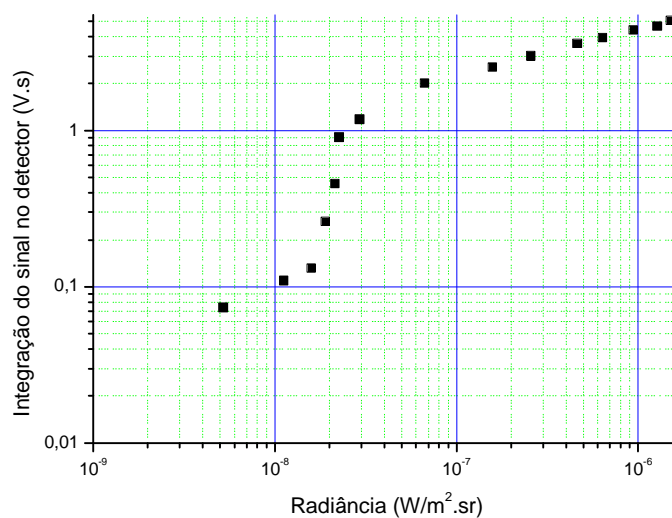


Figura 3-27 – Variação do sinal óptico obtido com o detector MPPC da Hamamatsu em função da radiância da fonte

A resposta deste detector tem um comportamento não linear para radiâncias abaixo de $2E-8 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{sr})$, como para a aplicação a que estes se destinam é necessário que funcionem num regime linear e, como a detecção acima deste valor de radiância é suficiente, foram ignorados os valores de resposta abaixo da radiância de $2E-8 \text{ W}/\text{m}^2.\text{sr}$. A escolha deste limiar inferior para detecção é vantajosa também porque melhora consideravelmente a relação sinal ruído, afastando-se do limiar mínimo de resposta do detector. Assim sendo, na Figura 3-28 está a secção de resposta linear deste detector.

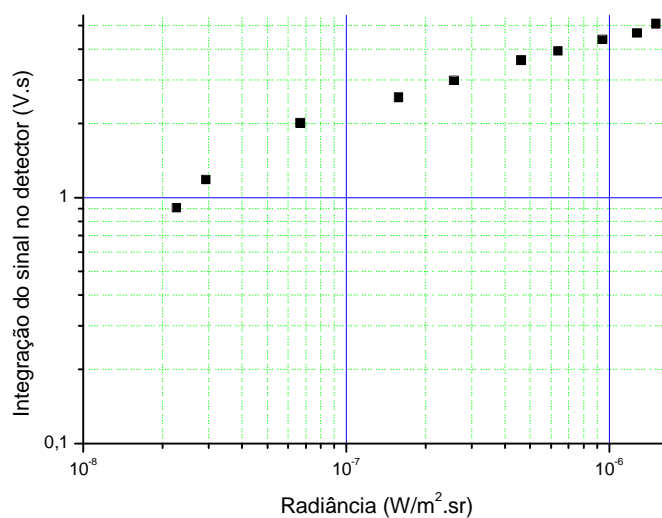


Figura 3-28 – Secção de resposta linear do MPPC da Hamamatsu

Procedendo como anteriormente, a Figura 3-29 mostra a variação do NEP com a tensão de polarização para este detector, neste caso a dependência do NEP é logarítmica ao contrário dos detectores SensL testados anteriormente.

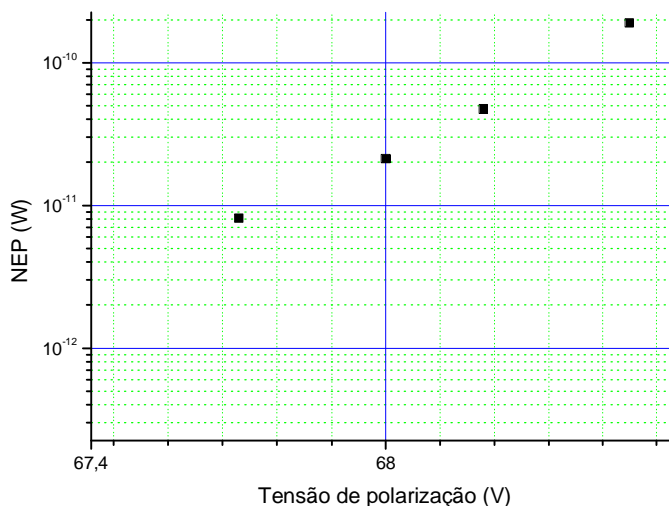


Figura 3-29 – Variação do NEP em função da tensão de polarização para o detector MPPC da Hamamatsu

- SensL SPMicro (TO18)

A escolha deste detector foi feita porque já se tinham obtido resultados satisfatórios utilizando a versão equipada com o amplificador de transimpedância mas, depois de testar o detector MPPC da Hamamatsu, pensou-se que seria mais vantajoso dispensar essa placa de amplificação já que poderia ser o circuito presente nesta a introduzir o ruído no sinal adquirido. Outra razão foi a menor dimensão da cápsula que contém o detector que permitirá ocupar um menor volume no aparelho final. Assim como a sua versão anterior este detector é também composto por 400 pixels dispostos numa área sensível circular. Testes do circuito de amplificação utilizado (Figura 3-17) mostraram que este tem um ganho real de 967 e a resistência de carga tem um valor de 9,91 K Ω . Os resultados obtidos para a dependência do ganho com a tensão de polarização encontram-se na Figura 3-30, para uma radiância de $1,74\text{E-}06 \text{ W/m}^2\cdot\text{sr}$ a que corresponde uma potência de $4,15\text{E-}12 \text{ W}$ na superfície do detector. Os resultados para a resposta do detector à variação da radiância na Figura 3-31.

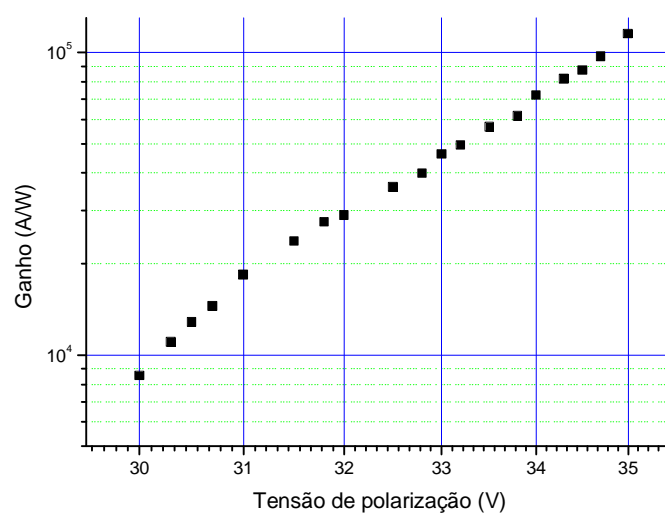


Figura 3-30 – Variação do ganho do detector SPMMicro em função da tensão de polarização para uma radiância de $1,74\text{E-}06 \text{ W/m}^2.\text{sr}$

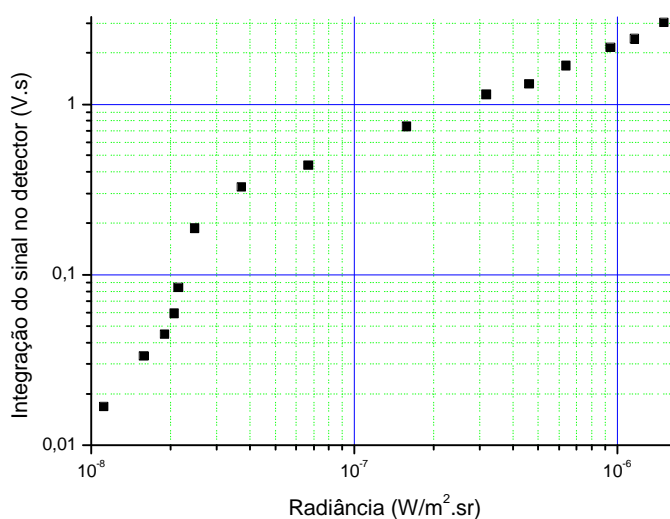


Figura 3-31 – Variação do sinal óptico obtido com o detector SPMMicro em função da radiância da fonte

Assim como para o MPPC da Hamamatsu, o SPMMicro tem uma resposta não linear para radiações muito baixas e pelo mesmo motivo apontado anteriormente foram rejeitados os valores abaixo dos quais a resposta é não linear e na Figura 3-32 mostra-se a resposta do detector para essa mesma secção linear de funcionamento.

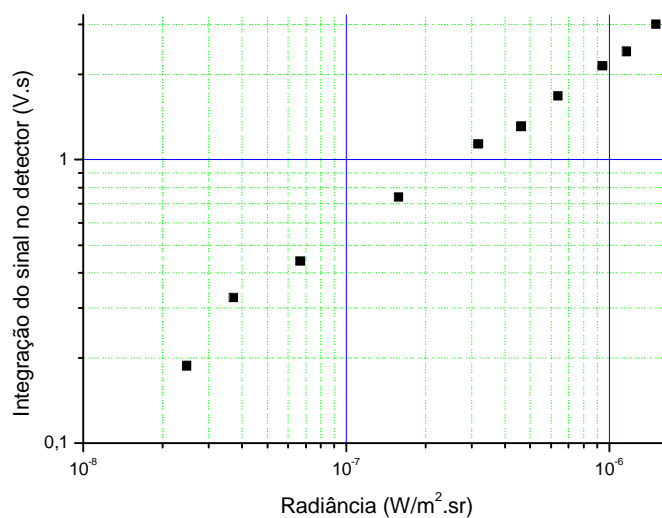


Figura 3-32 – Secção de resposta linear do SPMMicro (TO18) da SensL

A resposta deste detector, quer da dependência do ganho com a tensão de polarização como da resposta à exposição a vários valores de radiância da fonte é logarítmica. No caso do ganho esta dependência é diferente daquela registada quando equipado com o amplificador de transimpedância fornecido pela SensL, isto pode dever-se à arquitectura implementada na placa fornecida.

A Figura 3-33 mostra o resultado do estudo do NEP em função da tensão de polarização. Assim como para os outros detectores da SensL, existe um aumento linear do NEP com o aumento da tensão de polarização.

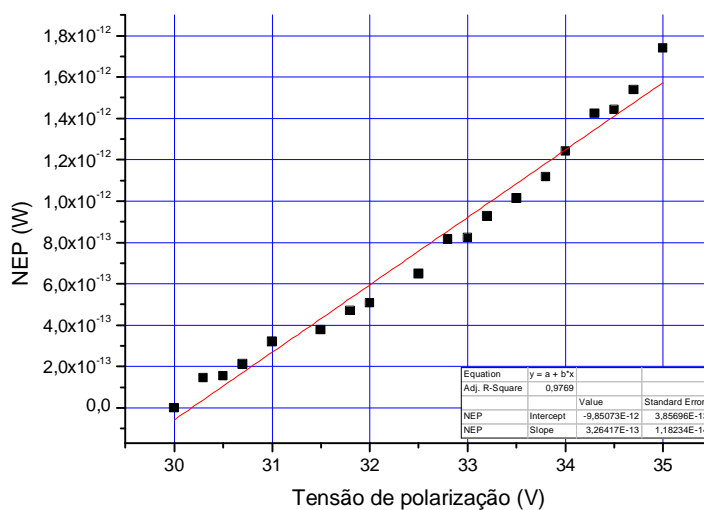


Figura 3-33 – Variação do NEP em função da tensão de polarização para o detector SPMMicro (TO18) da SensL

Durante os testes realizados com cada uma dos detectores, a relação sinal ruído (SNR – Signal to Noise Ratio) foi mantida numa proporção sempre superior a 1, ou seja, a amplitude do sinal a medir ser sempre superior à amplitude do ruído registado. De acordo com esta filosofia obtiveram-se os resultados anteriores mas, como para o limite inferior de detecção dos dispositivos existe uma resposta não linear e foram rejeitadas as medições feitas para esses níveis de radiância, a relação sinal ruído mais baixa no teste para qualquer um dos detectores situou-se acima de 2.

Para este detector foi ainda realizado um estudo de sensibilidade espectral na gama de comprimentos de onda da luz a detectar. A medição foi feita recorrendo a uma lâmpada de tungsténio ligada a um monocromador e um radiómetro calibrado. O resultado deste estudo permite obter uma curva de sensibilidade espectral relativa da Figura 3-34.

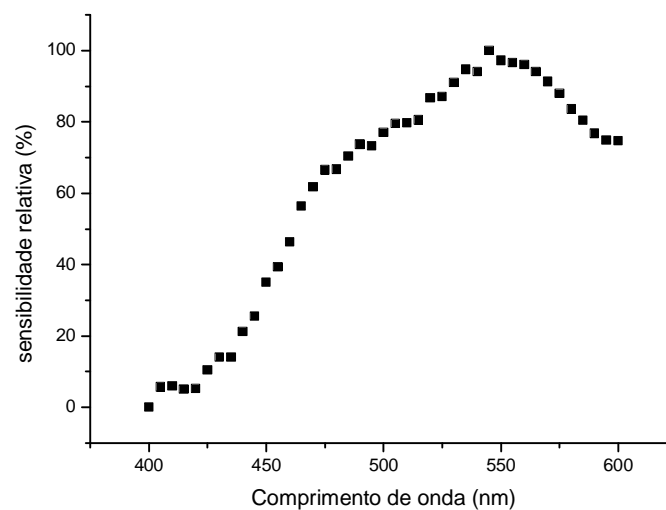


Figura 3-34 – Curva de sensibilidade espectral relativa para o detector SPMMicro (TO18) de SensL

3.9. *Comportamento do detector SPMMicro (TO18) com a temperatura*

Os testes realizados com este detector e a análise de outros factores levaram à sua escolha para implementação no dispositivo a desenvolver. Para tal é adicionalmente necessário verificar o comportamento do detector com a temperatura, uma vez que a utilização deste se destina a ser feita sem necessidade de um ambiente controlado de laboratório ou de controlo de temperatura. Os ensaios realizados com este detector foram realizados utilizando uma placa de circuito integrado onde estão montados todos os componentes relativos à medição da luz, o detector, fonte de tensão de polarização e amplificador (Figura 3-35). A utilização do aparelho prevê-se que seja feita em condições nas quais a temperatura esteja numa gama entre aproximadamente os 10 °C e os 35 °C.

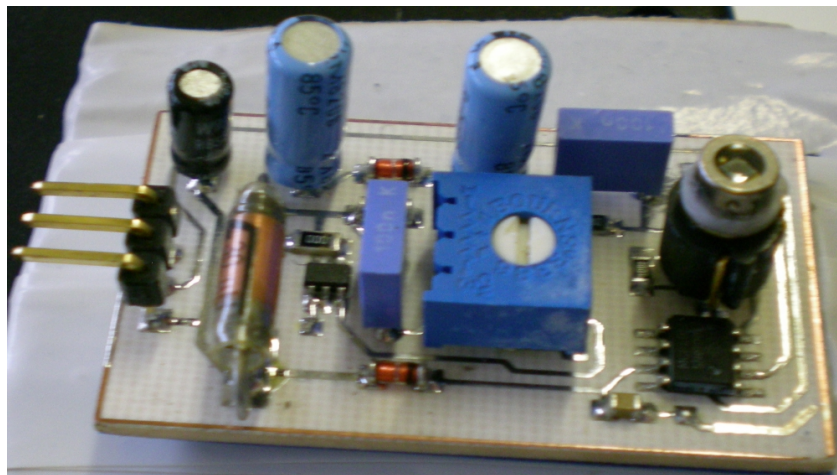


Figura 3-35 – Protótipo da placa de circuito integrado que aloja o detector óptico.

Para este objectivo foram feitas medições do sinal do detector para pulsos de luz constantes variando a temperatura a que era feita a medição e também foram registadas medições para as contagens de fundo. Estas medições foram realizadas para uma gama de temperaturas que vai de 6° a 21° C, dentro de um frigorífico, e dos 23° a 36° C dentro de uma estufa. O resultado da medição do sinal obtido não revelou variações significativas nem que revelassem uma tendência de variação com a temperatura, isto indica que, dentro da gama de temperaturas estudada não há variação significativa do ganho do detector.

Para as contagens de fundo o resultado obtido pode ser visto na Figura 3-36 onde se pode ver um aumento das contagens de fundo com o aumento da temperatura.

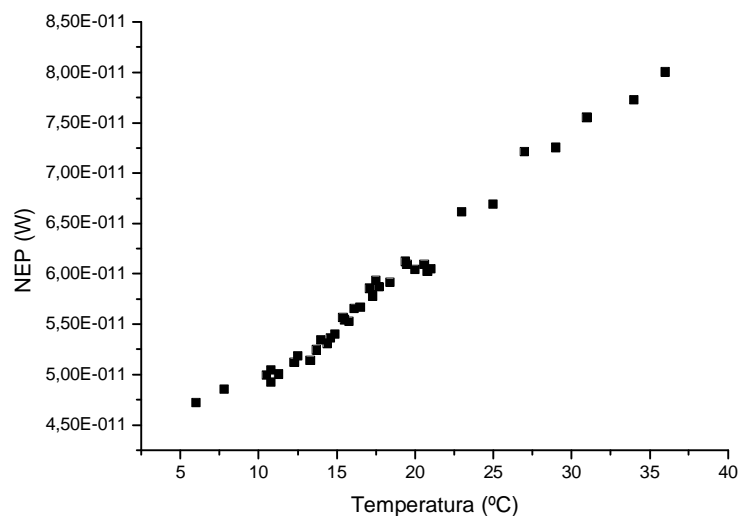


Figura 3-36 – Variação das contagens de fundo com a temperatura para o detector SensL SPMMicro (TO18).

Este aumento mostra a influência da temperatura na geração térmica de portadores de carga capazes de gerar uma grande quantidade de contagens de fundo e deste modo reduzir a sensibilidade do detector.

3.10. *Teste de concentradores do tipo RR*

Após a escolha do detector a utilizar (SPMMicro TO18), para melhorar a amplitude do sinal recolhido pelo detector e assim também aumentar a relação sinal ruído, pensou em utilizar-se um dispositivo concentrador de potência luminosa do tipo RR, isto é, a utilização de uma lente como concentrador. [51]

Para este objectivo, a lente a utilizar no concentrador deve ter um F/# tão baixo quanto possível, isto é, deve ter um diâmetro útil grande e uma distância focal pequena. Tendo em conta o espaço disponível no interior do aparelho, a distância disponível para implementar o concentrador situa-se à volta de 2 cm.

A fonte emissora de luz é um eléctrodo circular com 4 mm de diâmetro e o detector tem uma área também circular com 1 mm de diâmetro, como tal, o módulo da ampliação transversa é de 1/4. Fixando a distância objecto em 8 mm, vem que a distância imagem para esta situação é de 2 mm. Utilizando a equação dos planos conjugados obtém-se uma distância focal para a lente de 1,6 mm. Na Figura 3-37 encontra-se um diagrama desta configuração retirada do programa System Pre-designer da Linos Photonics, na figura está apenas representada metade da configuração pois o programa não permite que o objecto seja centrado em torno do eixo óptico. Na figura, o objecto tem 2 mm de altura e encontra-se a 8 mm da lente, a imagem tem 0,5 mm de altura e está a 2 mm da lente, a distância focal da lente é 1,6 mm com um diâmetro de 10 mm, o que implica um F/# de 0,16.

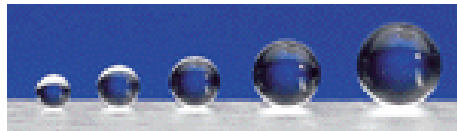
Figura 3-37 – Diagrama do sistema de concentrador RR ideal obtido do programa Pre-designer da Linos Photonics.

A utilização deste tipo de concentrador permite transferir o fluxo luminoso total que atravessa a pupila de entrada da lente para a superfície sensível do detector.

Como a política de desenvolvimento da empresa impõe que o fabrico de componentes seja mínimo escolheram-se, de entre as lentes disponíveis no mercado duas que possam eventualmente servir este propósito. As lentes escolhidas são: da Melles Griot, lente asférica 01LAG002 (Figura 3-38) que é uma lente com 17 mm de diâmetro e 12 mm de focal fabricada em Optical Crown Glass cuja curva de transmissão se encontra na Figura 3-39; e da Edmund Optics uma lente esférica com 10 mm de focal com uma distância focal de 7 mm (Figura 3-38) fabricada em vidro BK7 cuja curva de transmissão se encontra na Figura 3-40.



Melles Griot 01LAG002



Edmund Optics NT32-748

Figura 3-38 – Lentes escolhidas para usar como concentrador óptico

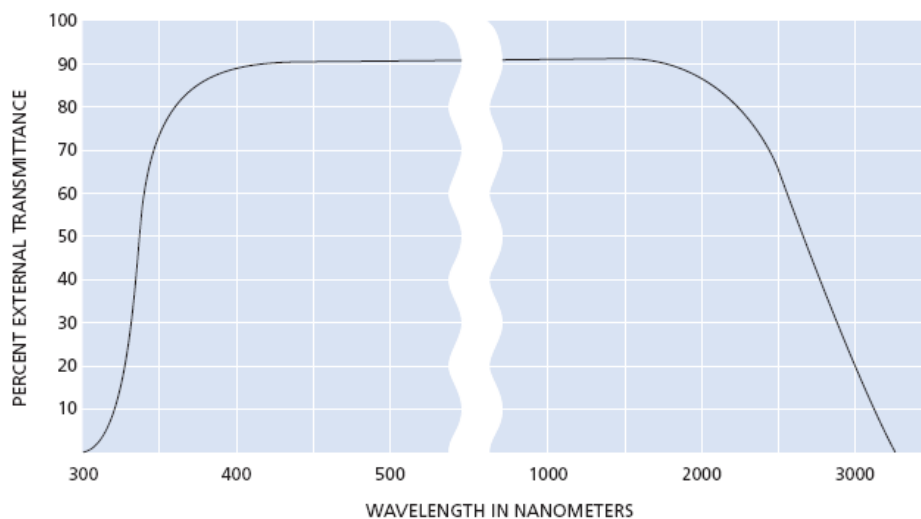


Figura 3-39 – Curva de transmissão de Optical Crown Glass com 10mm de espessura (Melles Griot)

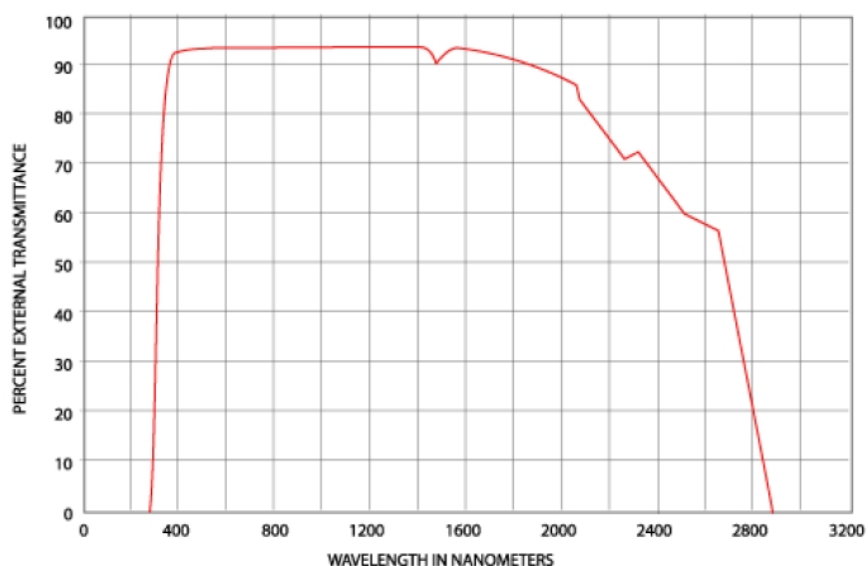


Figura 3-40 – Curva de transmissão de vidro BK7 com 10mm de espessura
(Edmund Optics)

O teste das lentes escolhidas foi feito tendo em conta o espaço disponível no equipamento e a dimensão não desprezável das lentes. O resultado destes testes encontra-se na TABELA onde estão as distâncias focais objecto (S_o) e imagem (S_i) testadas assim como a resposta do detector em cada uma das situações e o ganho face à implementação do sistema sem concentrador. A montagem sem concentrador permite a montagem do detector a de 2 mm da fonte (esta distância está assinalada na tabela como distância objecto). As distâncias na tabela foram medidas em relação ao centro da lente respectiva.

	So (mm)	Si (mm)	Fluxo detectado (W)	Ganho (%)
Sem lente	2	-	5,55E-10	100
Edmund Optics	10	10	3,18E-10	57
Edmund Optics	15	7	3,43E-10	61
Melles-Griot	15	7	2,49E-10	45
Melles-Griot	15	10	2,39E-10	43
Melles-Griot	15	15	2,57E-10	46

Tabela 3-3 – Resultados obtidos do teste de lentes como concentrador óptico.

Os resultados obtidos revelam que nenhuma das lentes testadas revela melhorias em relação à colocação do detector a 2 mm da fonte a medir.

3.11. Montagem de um fluxómetro para calibração de microbombas

Uma das mudanças de desenho do aparelho a desenvolver é a utilização de microfluídica, o que implica a utilização de uma micro bomba para entrega da solução à área do eléctrodo onde são efectuadas as medições. Para tal é necessário o controlo preciso do fluxo com que são feitas as medições já que este tem influência sobre a quantidade de luz emitida.

O crescimento exponencial no uso de microfluídica na última década exige medidas de fluxo mais exactas. Foram desenvolvidos vários tipos de sensores de fluxo que utilizam uma variedade de princípios: térmicos, mecânicos, eléctricos e ópticos. [60]

Sensores de fluxo térmicos são os mais populares e a sua resolução é da ordem dos nl/min. Estão disponíveis sensores de fluxos térmicos comerciais com uma resolução de 0,5 nl/min. Sensores térmicos de fluxo podem ser integrados no sistema de fluídica para formar um anel de controlo. No entanto a sua exactidão pode ser influenciada por variações de temperatura ambiente.

Para além do conceito térmico, outros métodos de medida de fluxo têm atingido resoluções muito altas recentemente, como a medida da admitância de um líquido conductor, que permite a medição de fluxo inferiores a 1 nl/s. Foram desenvolvidos recentemente sensores de fluxo mecânicos, tendencialmente vistos como pouco eficazes na medição de fluxos da ordem dos nl/min, com uma resolução de 2 nl/s. Velocímetria de imagem de micro partículas (microPIV – Micro Particle Image Velocimetry) é um método óptico muito eficaz para o estudo de micro fluidos porque pode fornecer outras informações relativas ao campo de velocidades de fluxo. A desvantagem da microPIV é o elevado custo do equipamento [60]. Microscopia em vídeo é outro método óptico popular, neste, é observado e gravado num microscópio o deslocamento do líquido num

microcanal. O fluxo é calculado medindo o tempo no qual o líquido demora a percorrer uma distância conhecida [61].

Um método óptico de medição de fluxo que utiliza o mesmo princípio que a vídeo microscopia mas simplificado encontra-se em [61]. Dois sensores ópticos retirados de um rato de computador detectam a passagem de uma coluna de líquido, através de um capilar transparente, e transmitem os dados para um programa informático de aquisição de dados. Os dados recolhidos permitem calcular o tempo que o líquido demora a percorrer a distância entre os sensores ópticos. A detecção do líquido baseia-se na diferença de índice de refração entre o líquido e o ar. A resolução depende da frequência de aquisição de dados do computador (0,02 s).

Este conceito pode ser melhorado com o uso de um hardware dedicado. Ao incluir o seu próprio circuito de controlo a sua resolução torna-se independente da frequência de amostragem do computador. Este sistema tem o potencial de medir o fluxo de uma grande variedade de líquidos com uma resolução volumétrica inferior a 0,1 nl, por este motivo pode ser uma ferramenta ideal para a caracterização de dispositivos de microfluídica assim como a calibração de sensores de micro fluxos.

O princípio de detecção de ar ou líquido no capilar baseia-se na diferença de índices de refração. Um capilar com ar dispersa a luz enquanto que um cheio de líquido a foca (Figura 3-41). A razão para isto é de que o índice de refração do líquido está entre 1,3 e 1,5 enquanto que o índice de refração do ar é apenas 1,0.

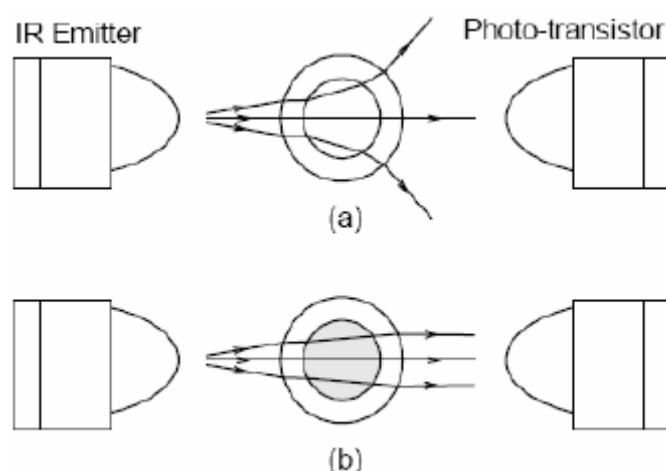


Figura 3-41 – Princípio de detecção de líquido num capilar utilizando a diferença de índices de refração. (a) Capilar cheio de ar dispersa a luz. (b) Capilar cheio de líquido foca a luz [61]

Cada sensor óptico consiste num par de emissor de infravermelhos e um fototransistor, neste caso um sensor de quadratura, uma vez que estes foram retirados de um antigo rato de computador. O sensor de quadratura consiste de dois fototransistores a funcionar em modo de emissor comum com uma diferença de fase de 90°. Para esta aplicação foi apenas utilizado um dos fototransistores em cada sensor de quadratura. A escolha de infravermelho em vez de luz visível é de que esta é menos susceptível a interferências de luz ambiente.

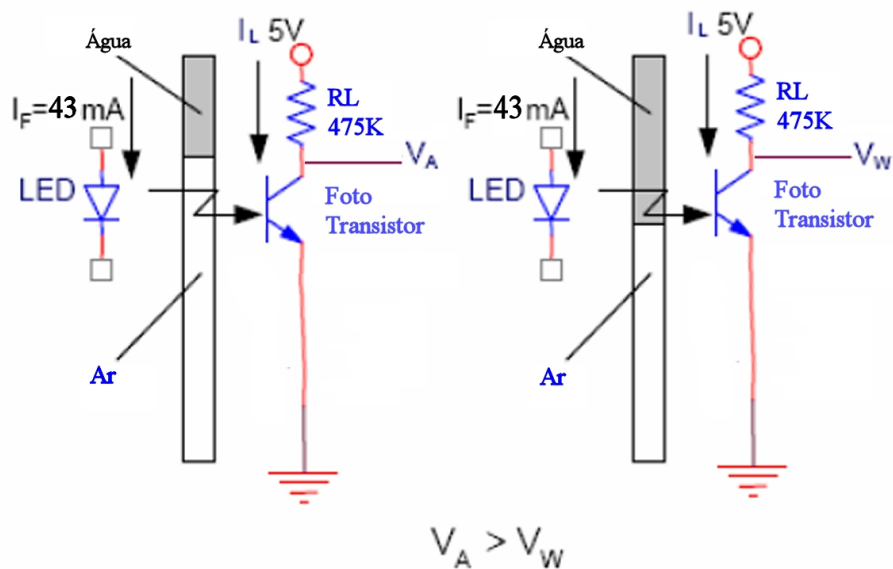


Figura 3-42 – O fototransistor funciona em configuração de emissor comum. O capilar cheio de líquido transmite a luz infravermelha melhor que o capilar cheio de ar. Deste modo a voltagem de saída para a água é mais baixa $V_W < V_A$

Os fototransistores são usados em amplificadores de emissor comum (Figura 3-42). Para detectar dois níveis de entrada para comparação é utilizada uma resistência de carga R_L de 475 KΩ, a voltagem de saída em V_A aumenta para o valor V_W quando a luz detectada pelo fototransistor aumenta reduzindo o valor de I_L . Neste caso $V_W < V_A$. [55]

As saídas dos fototransistores são ligadas a amplificadores comparadores. Estes amplificadores comparam a sua entrada com uma tensão de referência, esta tem um valor entre V_A e V_W . Quando o valor de entrada do comparador é V_A , superior à tensão de referência este tem uma saída num estado baixo, neste caso 0 V, e quando a entrada

do comparador é V_w , esta é mais baixa que a tensão de referência e o comparador passa do estado baixo para o estado alto, neste caso 5 V.

Para uma implementação que permita a operação sem necessidade de utilizar um sistema de aquisição complexo basta ligar as saídas dos comparadores, cada um, às entradas de uma porta lógica XOR (ou exclusivo), cuja saída é ligada a um relógio automático. A saída da porta XOR é 1 quando ambas as entradas são diferentes e 0 caso contrário [53], ou seja, esta pode activar o relógio durante o tempo em que o líquido passa o sensor de entrada até que este passe o sensor de saída (este tipo de relógios é muitas vezes activado em 0 pelo que pode ser necessário utilizar uma porta adicional para fazer a negação do sinal).

Na Figura 3-43 está um exemplo do tipo de resultado obtido, neste caso para a calibração de uma microbomba MP-5 da Bartels Mikrotechnik. A calibração desta bomba foi feita utilizando um capilar com 27,3 cm de comprimento e cuja secção interior tem 1 mm de diâmetro, o que perfaz 0,214 ml. Foram realizados dois tipos de testes com esta bomba, colocando a bomba antes do fluxómetro, o que faz com que a bomba esteja a bombear líquido, e colocando a bomba após o fluxómetro, o que faz com que bombeie apenas ar. Com os dados recolhidos é possível identificar a passagem do líquido pelos sensores pela mudança de estado de cada um dos comparadores e a medição do fluxo é feita dividindo o volume de líquido no tubo pelo tempo entre transições. Os resultados revelaram que esta tem um fluxo médio de $2,53 \pm 0,09$ ml por minuto quando bombeia ar e de $0,93 \pm 1,96$ ml por minuto quando bombeia água. Estes resultados revelam que esta bomba não mostra fiabilidade suficiente, ao bombear água para ser utilizada no equipamento.

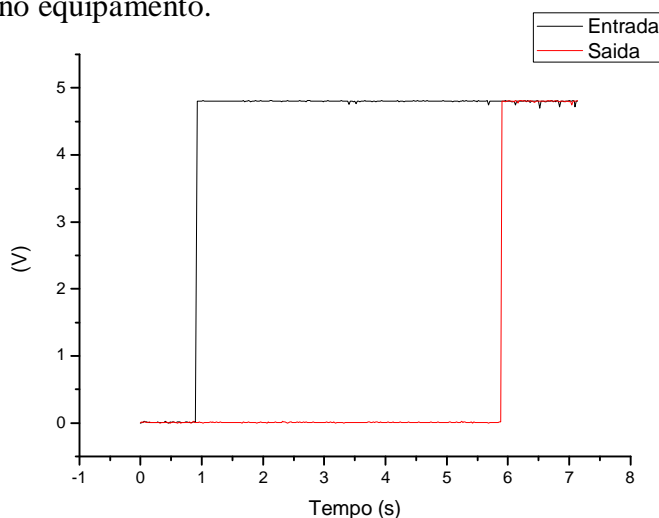


Figura 3-43 – Exemplo do resultado obtido pelo sistema de calibração de microbombas

Este sistema foi também usado para fazer a calibração da bomba peristáltica utilizada no laboratório, para tal foi usado um capilar com 1 mm de diâmetro interno e um comprimento de 22 cm obtendo-se a curva da Figura 3-44.

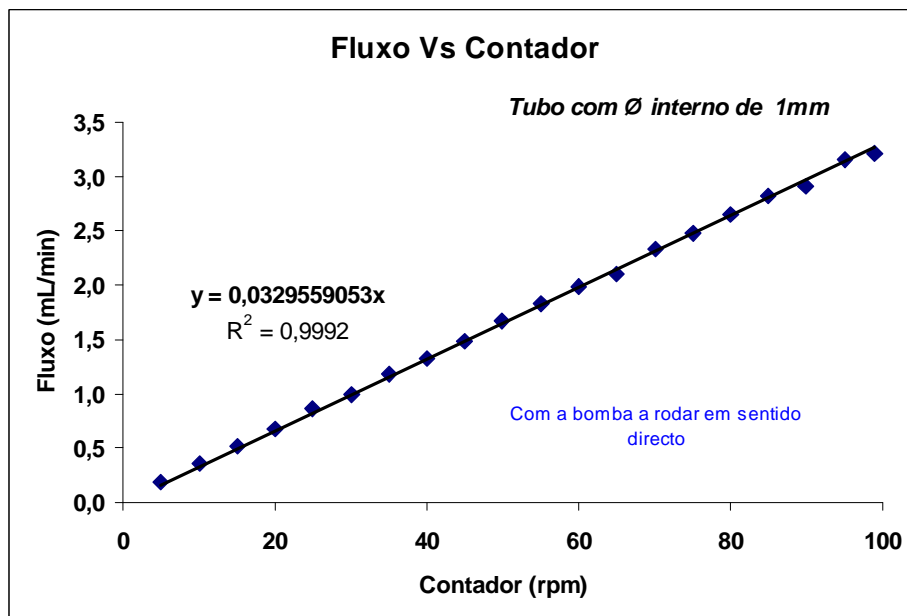


Figura 3-44 – Curva de calibração da bomba peristáltica do laboratório

3.12. *Teste rápido de detectores*

Uma vez feita a escolha do detector a utilizar e realizada a encomenda deste foi necessário desenvolver um teste que pudesse validar o correcto funcionamento destes sem recorrer a sistemas complicados. Para tal foi utilizado um tubo selado em ambas as extremidades numa das quais foi montado interiormente um led azul e na outra um encaixe para colocar os detectores. O led é alimentado por 5 níveis de corrente através de 5 resistências que por sua vez estão ligadas a uma alimentação de 5 V. O detector montado na outra extremidade é polarizado inversamente com 30 V com o circuito descrito em 3.4 e utilizado o circuito de amplificação descrito anteriormente em 3.6. A sua resposta a estes 5 níveis de radiância é registada com recurso a um multímetro. Este método permite verificar se estes se encontram a funcionar correctamente de uma maneira simples e rápida.

3.13. *Calibração dos detectores com soluções calibradas de peróxido de hidrogénio*

Terminada a escolha do sistema de detecção a utilizar, a calibração dos detectores passa a ser feita com recurso a soluções calibradas com concentrações conhecidas de peróxido de hidrogénio. Fica deste modo estabelecida a cadeia de rastreabilidade do processo utilizado para a determinação das concentrações do analíto. Esta curva de calibração (Figura 3-45) foi realizada no laboratório com recurso ao protótipo funcional do dispositivo em desenvolvimento e com uma tensão de polarização do detector de 30 V.

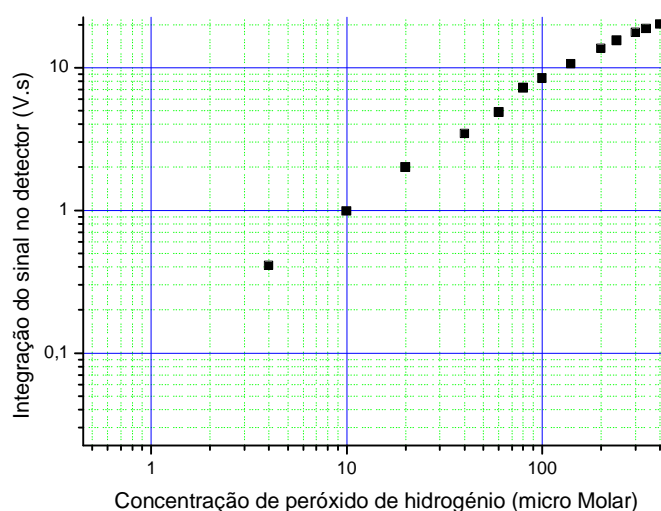


Figura 3-45 – Curva de calibração para concentrações de peróxido de hidrogénio.

4. Resultados e discussão

4.1. *Quantificação da radiância da luz emitida pela reacção do peróxido de hidrogénio com o luminol*

A quantificação da radiância da luz emitida na reacção de luminol com peróxido visou estabelecer limites de detecção para o detector a implementar no dispositivo desenvolvido. Desta quantificação resultou que o detector deve funcionar para radiâncias entre $6,77\text{E-}5 \text{ W/m}^2.\text{sr}$ e $1,14\text{E-}3 \text{ W/m}^2.\text{sr}$. Embora estes valores possam servir de guia, era desejável que este possibilitasse a detecção de luz para concentrações mais baixas, neste sentido os testes foram realizados para obter limites mínimos de detecção tão baixos quanto possível. Dos testes realizados, os detectores escolhidos como candidatos a implementação, atingiram respostas satisfatórias para valores de radiância 100 vezes inferiores, atingindo, para qualquer um deles, valores da ordem dos $2\text{E-}8 \text{ W/m}^2.\text{sr}$, o que deverá permitir a detecção de concentrações da ordem dos nanoMolar. Na realidade, os resultados obtidos mostraram que o limite mínimo se situa na ordem dos 40 nanoMolar. Em relação a limite superior de detecção, este não apresenta problemas sendo apenas necessário o correcto dimensionamento da amplificação electrónica e do valor da tensão de polarização do detector de forma a abranger toda a gama de valores que inclua a região de interesse.

4.2. *Escolha do sensor óptico para implementação*

O objectivo principal do trabalho era encontrar um substituto para o uso do fotomultiplicador reduzindo o custo e dimensão do detector óptico a implementar. Na Figura 4-1 é possível observar a resposta dos detectores candidatos testados em função da radiância da fonte luminosa para a menor distância possível de implementação para cada um destes.

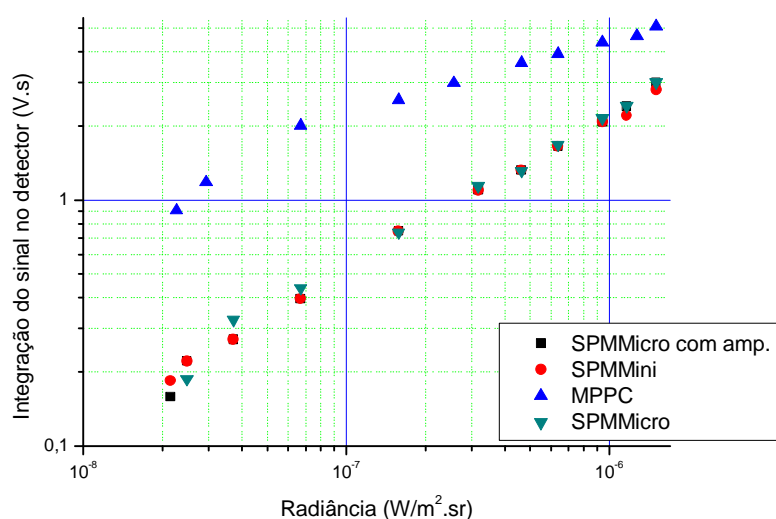


Figura 4-1 – Comparativo entre os detectores testados

Todos os detectores analisados funcionam dentro dos parâmetros exigidos para o fim a que se destinam, por este motivo a escolha teve de ser feita baseada noutros parâmetros que não o limiar mínimo de detecção. No caso dos dois detectores da SensL que vêm equipados com amplificadores de transimpedância, esta aumenta o volume total de montagem do sensor no dispositivo, exige amplificação electrónica adicional e exige também o uso de filtro electrónico para eliminar o ruído de alta frequência no sinal. Adicionalmente têm também ligações eléctricas com mais especificações que os restantes, a necessidade de alimentação com +5 V e -5 V para além da tensão de polarização e massa, para além das ligações para a recolha do sinal. O detector SensL SPMMini vem também equipado com um módulo de arrefecimento por efeito de peltier, este apresenta dois grandes problemas à sua implementação, o primeiro é o elevado consumo de corrente por parte deste módulo, o que impossibilitou que os testes fossem realizados com recurso a alimentação dos circuitos por pilhas, obrigando ao uso de um transformador com capacidade de debitar 1 A. O segundo problema é que para que este módulo possa arrefecer o detector, este liberta uma grande quantidade de calor, como o detector vai ser montado dentro de uma caixa fechada, existe o perigo do calor libertado danificar algum dos outros componentes existentes no aparelho.

Em relação aos outros dois detectores testados, o MPPC da Hamamatsu e o SensL SPMMicro com encapsulamento TO18, não há impeditivos em termos de electrónica necessária ao seu funcionamento uma vez que ambos utilizam a mesma com excepção dos valores de ganho para o amplificador, resistência de carga e tensão de

polarização. O factor dominante na escolha entre estes detectores prendeu-se com o custo de implementação, o MPPC da Hamamatsu testado tem um custo consideravelmente superior ao SPMMicro da SensL. O custo mais elevado não oferece um desempenho tão superior que justifique a sua utilização. A maior área do MPPC também não revelou melhorias na qualidade do sinal que justifiquem o custo consideravelmente mais elevado. Havia ainda a possibilidade de utilizar, da Hamamatsu, um MPPC com uma área sensível circular com 1 mm de diâmetro também com um encapsulamento do tipo TO18 cujo funcionamento seria provavelmente igual ao testado, diferindo apenas na área sensível de detecção, e para o qual, embora não tenha sido adquirido nenhum para testes, a resposta se espera seja pelo menos equiparada à do SPMMicro.

A escolha final recaiu assim sobre o SPMMicro com encapsulamento TO18 em detrimento da sua versão equivalente da Hamamatsu por uma relação mais próxima, em termos de contacto entre a SensL e a Lumisense Lda, já que o custo se revelou praticamente idêntico.

4.3. Comportamento do detector SPMMicro (TO18) com a temperatura

Os ensaios realizados para verificar a influência da temperatura no funcionamento do detector revelaram não haver variações significativas no ganho do detector, apenas a diminuição do número de contagens de fundo com a diminuição da temperatura de operação. A existência do elevado nível de contagens de fundo não influencia o funcionamento do dispositivo em desenvolvimento uma vez que a existência de um filtro passa alto, antes do integrador remove essa componente contínua do sinal adquirido sem perturbar o sinal a integrar.

4.4. Concentrador do tipo RR

Embora a utilização de um concentrador tipo RR seja vantajosa, uma vez que é um ganho de sinal não influenciado por ruídos de electrónica, os ensaios realizados para a sua utilização mostraram não haver qualquer ganho com a sua utilização e por este motivo foi descartado. Adicionalmente, a utilização deste concentrador também foi

descartada devido ao elevado custo da lente a utilizar e ao espaço ocupado para sua implementação.

4.5. *Fluxómetro*

O fluxómetro implementado revelou-se ser uma ferramenta útil para desenvolvimento na empresa, pois permitiu fazer uma calibração bastante precisa da bomba peristáltica presente no laboratório e testar a fiabilidade de microbombas a utilizar no circuito de microfluídica.

4.6. *Dispositivo de teste rápido dos sensores SPMMicro (TO18)*

A criação do dispositivo de teste rápido dos detectores permite verificar a existência de defeitos e falhas graves de funcionamento nos detectores encomendados para implementação de uma forma rápida e simples. Existiu esta necessidade uma vez que já foram entregues 40 detectores os quais era necessário verificar o seu correcto funcionamento para eventual devolução em caso de avaria.

4.7. *Futuros desenvolvimentos*

O estado actual de desenvolvimento do aparelho inclui o uso de microfluídica para análise em fluxo e a utilização de vários biossensores sequencialmente para uma única amostra. Uma vez que a amostra a utilizar para análise será de aproximadamente 50 µl é importante o correcto dimensionamento dos canais de micro fluidos a utilizar para não esgotar a amostra. Outro planeamento necessário é a automatização na diluição da amostra que será feita a partir da inserção de uma solução tampão por meio de canais de microfluídica paralelos ao da amostra. A diluição é planeada por meio da variação da largura e comprimento dos canais sendo necessário também promover a homogenização da solução resultante por outros meios para além da difusão, uma vez que esta exigiria um canal demasiado comprido para obter o resultado desejado.

A análise em fluxo tem a vantagem de promover um maior transporte de massa para o eléctrodo, o que aumenta a emissão de luz, e consequentemente aumenta a resolução das medições a efectuar [62].

Os novos desenvolvimentos relativamente à análise sequencial exigem outros dois desenvolvimentos para a sua implementação, a desmultiplexagem do potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho e o deslocamento do detector até à posição correcta sobre o eléctrodo onde esse potencial vai ser aplicado. A desmultiplexagem do potencial é necessária para que não seja emitida luz a partir das restantes células que possam causar interferência nas outras medições efectuadas e para que a passivação dos eléctrodos seja mais reduzida uma vez que esta inibe a emissão de luz. Para além da passivação, é também necessário garantir que o eléctrodo não queima durante o período projectado para o seu funcionamento, 500 análises. No caso de não haver desmultiplexagem haveria a aplicação de 3000 pulsos no caso de 6 biossensores em vez de 500 com a desmultiplexagem. Para o deslocamento preciso do detector é necessária a montagem de um motor de passo linear controlado pelo microcontrolador do aparelho [60].

Relativamente a melhorias nos detectores a utilizar, após contacto com representantes da Hamamatsu foi proposto pela Lumisense o desenvolvimento de uma lente para incorporar no encapsulamento TO18 para concentração da luz incidente e melhorar a direcionalidade do detector, reduzindo interferências de luz ambiente dentro do compartimento onde o detector é colocado. A mesma proposta foi feita à SensL. Ambas as companhias responderam com propostas relativamente a esse assunto, no caso da Hamamatsu com uma tecnologia já presente nos fotodíodos S5821 -01/-03 (Figura 4-2) cuja direcionalidade é muito superior face aos modelos sem lente (S5821 e S5821-02) como se pode observar na Figura 4-2, mas não foram fornecidos dados relativamente ao ganho obtido pela utilização da lente, distância de trabalho e custo. Da SensL chegou uma proposta de desenho semelhante mas sem qualquer outra informação relevante.

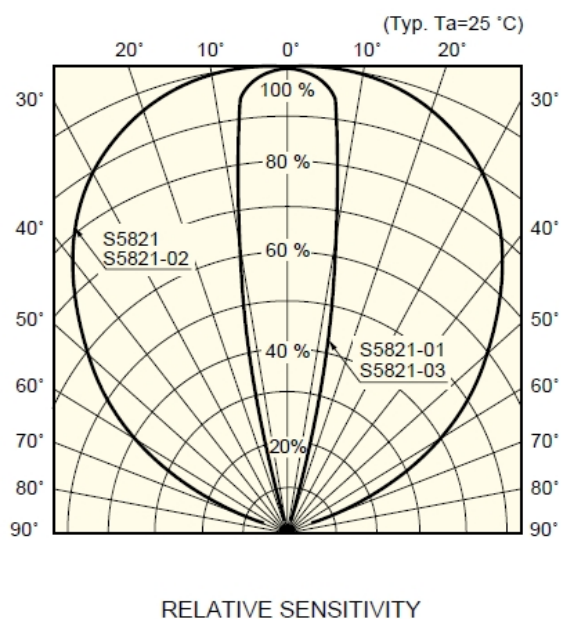
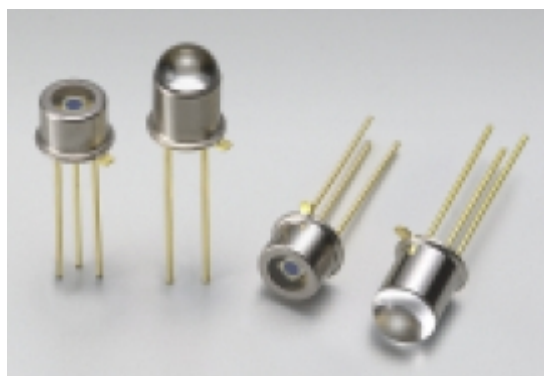


Figura 4-2 – Fotodíodo Hamamatsu S5821

Para completar o desenvolvimento é ainda necessário o desenvolvimento de software para comunicação do aparelho com o computador, para possibilitar a transferência de dados, permitir a calibração e configuração do aparelho antes de este ser entregue ao cliente e configurar o aparelho para permitir a utilização de uma impressora térmica.

De momento já existe em laboratório um protótipo funcional do aparelho embora este não tenha a célula de análise internamente, isto é, o detector, célula de fluxo e bomba estão fora do dispositivo, mas já existe a proposta para o desenho final (Figura 4-3) já com a inclusão de todos os componentes internamente e com o módulo que contém a microfluídica, o biossensor e o eléctrodo.



Figura 4-3 – Proposta de desenho para o equipamento desenvolvido pela Lumisense Lda.

5. Conclusões

Os resultados obtidos nos estudos realizados com os detectores apresentam alguns desvios relativamente ao esperado devido à ausência de um suporte que permitisse o correcto encaixe dos detectores que permitisse controlar correctamente a posição do eixo óptico do sistema e a distância à qual os detectores eram colocados da fonte a medir assim. Deste modo, a reprodutibilidade dos ensaios foi difícil, razão pela qual se obtiveram desvios nos estudos que não foi possível suprimir. O fabrico destes encaixes não se justificava uma vez que os resultados obtidos permitiram de qualquer modo a caracterização do sensor dentro de parâmetros aceitáveis sem incorrer em custos adicionais desnecessários.

A utilização de fotomultiplicadores de silício, mas com maior área sensível que os escolhidos (1 mm de diâmetro) permite obter melhores resultados para valores mais baixos de radiação incidente onde os valores de irradiância no detector são muito baixos, mas não apresentam uma melhoria significativa face ao aumento do custo destes detectores de maior área.

Um outro problema que foi identificado foi a presença permanente de um ruído de alta-frequência independentemente do detector ou componentes electrónicos utilizados. Este ruído observado pode ser característico deste tipo de detector, da electrónica utilizada para amplificação ou do sistema de aquisição. No caso do ruído ser característico do detector ou vir da electrónica de amplificação este seria atenuado pela utilização de um filtro passa baixo o que se revelou ineficaz. Por processo de eliminação pensa-se que o ruído tenha origem no sistema de aquisição de dados e por este motivo não seja relevante à implementação do detector no dispositivo, já que a aquisição de sinal é feita por meio de um integrador analógico cujo sinal é convertido em digital por um conversor analógico/digital. É também verdade que, por definição, o ruído terá média nula e por este motivo a integração do sinal será suficiente para eliminar os seus efeitos.

6. Referências

- [1] Mark M. Richter, “Electrochemiluminescence (ECL)”; *Chemical Reviews*; **104**(6) (2004) 3003-3036.
- [2] S. Kulmala and J. Suomi; “Current status of modern analytical luminescence methods”, *Analytica Chimica Acta*, **500** (2003) 21–69.
- [3] Karsten A. Fahnrich, Miloslav Pravda and George G. Guilbault; “Recent applications of electrogenerated chemiluminescence in chemical analysis”, *Talanta*, **54** (2001) 531–559.
- [4] Andrew W. Knight; “A review of recent trends in analytical applications of electrogenerated chemiluminescence”; *Trends in Analytical Chemistry*, **18**(1) (1999) 47-62.
- [5] Richard D. Gerardi, Neil W. Barnett and Simon W. Lewis, “Analytical applications of tris(2,20-bipyridyl)ruthenium(III) as a chemiluminescent reagent”, *Analytica Chimica Acta*, **378** (1999) 1-41.
- [6] Béatrice D. Leca, Agnès M. Verdier, Loïc J. Blum, “Screen-printed electrodes as disposable or reusable optical devices for luminol electrochemiluminescence” *Sensors and Actuators B*, **74** (2001) 190-193.
- [7] Christophe A. Marquette, Loïc J. Blum, “Luminol electrochemiluminescence-based fibre optic biosensors for flow injection analysis of glucose and lactate in natural samples”, *Analytica Chimica Acta*, **381** (1999) 1-10.
- [8] K.A. Fahnrich, M. Pravda, G. Guilbault, *Talanta* **54** (2001) 531.
- [9] S. Kulmala, J. Suomi, *Anal. Chim. Acta* **500** (2003) 21.
- [10] A. W. Knight, *Trends in Anal. Chem.* **18** (1999) 47.
- [11] C. E. Taylor IV, S. E. Creager, *J. Electroanal. Chem.* **485** (2000) 114
- [12] Y. -T. Chang, K. -C. Lin, S. -M. Chen, *Electrochim. Acta* **51** (2005) 450.
- [13] S. -M. Chen, K. -C. Lin, *J. Electroanal. Chem.* **523** (2002) 93.
- [14] P. S. Francis, N. W. Barnett, S. W. Lewis, K. F. Lim, *Luminescence* 19(2) (2004) 94.
- [15] K. -C. Lin, S. -M. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **589** (2006) 52.
- [16] R. Wilson, H. Akhavan-Tafti, R. DeSilva, A. P. Schaap, *Electroanal.* **13**(13) (2001) 1083
- [17] R. Wilson, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* **448** (1998) 125

-
- [18] A. N. Díaz, F. G. Sánchez, J.A.G. García, *J. Photochem. Photobiol.,A* **113** (1998) 27.
- [19] F. G. Sánchez, A.N. Díaz, J.A.G. García, *J. Lumin.* **65** (1995) 33.
- [20] W. R. McCluney – “Introduction to Radiometry and Photometry.” (1994) *Artech House*.
- [21] H.J. Eichler, B. Eppich, J. Fischer, R. Güther, G.G. Gurzadyan, A. Hermerschmidt, A. Laubereau, V.A. Lopota, O. Mehl, C.R. Vidal, H. Weber, B. Wende – “Laser Physics and Applications A.” (2004) *Springer*.
- [22] F. Graham Smith, Terry A. King, Dan Wilkins – “Optics and Photonics: An introduction.” (2007) *2ª edição John Wiley & Sons, Ltd.*
- [23] M. Bass – “Handbook of Optics Vol. 1.” (1995) *2ª edição McGraw-Hill*.
- [24] K. Van Dyke, C. Van Dyke, K. Woodfork – “Luminescence Biotechnology: Instruments and Applications.” (2002) *CRC Press*.
- [25] T. Hakamata – “Photomultiplier Tubes: Basics and Applications.” (2006) *Hamamatsu Photonics*,
http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/ETD/pmt_handbook_complete.pdf, Maio 2008.
- [26] G. Rieke – “Detection of Light: from the Ultraviolet to the Submillimeter.” (2003) *2ª edição Cambridge U. Press*.
- [27] J. Piprek – “Semiconductor Optoelectronic Devices.” (2003) *Academic Press*.
- [28] J. C. Jacksona, D. Phelanb, A. P. Morrisonc, R. M. Redfernb, A. Mathewson, “Characterization of Geiger Mode Avalanche Photodiodes for Fluorescence Decay Measurements”. *Proceedings of SPIE*, **4650-07** (2002).
- [29] K. J. Gasvik – “Optical Metrology.” (2002), *3ª edição John Wiley & Sons, Ltd.*
- [30] A.N. Otte, J. Barral, B. Dolgoshein, J. Hose, S. Klemin, E. Lorenz, R. Mirzoyan, E. Popova, M. Teshima, “A test of silicon photomultipliers as readout for PET”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **545**, (2005) 705-715.
- [31] Technical Information – “Characteristics and use of Si APD (Avalanche Photodiode)”, *Hamamatsu Photonics*,
http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/SSD/Characteristics_and_use_of_SI_APD.pdf, Maio 2008.
- [32] R. B. Northrop – “Analysis and Application of Analog Electronic Circuits to Biomedical Instrumentation.” (2004) *CRC Press*.
-

-
- [33] Don Phelan, J.C. Jackson, R.M. Redfern, Alan P. Morrison, Alan Mathewson, “Geiger Mode Avalanche Photodiodes for Microarray Systems.”, *SPIE*, Vol. **4626A-18**, (2002).
 - [34] Joëlle Barral, “Study of Silicon Photomultipliers” (2004) Promotion X2001, <http://www.stanford.edu/~jbarral/Downloads/StageOption-Rapport.pdf>, Junho 2008.
 - [35] N. Otte, “The Silicon Photomultiplier - A new device for High Energy Physics, Astroparticle Physics, Industrial and Medical Applications”, *SNIC Symposium, Proceedings of the IX International Symposium on Detectors for Particle, Astroparticle and Synchrotron Radiation Experiments, SLAC, eConf C0604032*, (2006), 18.
 - [36] Deborah J. Herbert, Valeri Saveliev, Nicola Belcari, Nicola D'Ascenzo, Alberto Del Guerra, *Senior Member, IEEE*, Alexei Golovin, “First Results of Scintillator Readout with Silicon Photomultiplier”, *Nuclear Science Symposium Conference Record IEEE*, **7**, (2004) 4185-4189.
 - [37] M. McClish, P. Dokhale, J. Christian, C. Stapels, K.S. Shah, “Characterization and scintillation studies of a solid-state Photomultiplier”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **572**, (2007) 1065–1070.
 - [38] C. Bosio, S. Gentile, E. Kuznetsova, F. Meddi, “First Results of Silicon Photomultiplier Study Performed at the University “La Sapienza” of Rome” http://villaolmo.mib.infn.it/ICATPP10th_2007/Advanced%20Detectors%20and%20Particle%20Identification/Meddi.pdf, Junho 2008.
 - [39] Stephen Bellis, Reuben Wilcock, Carl Jackson, “Photon counting imaging: the DigitalAPD”, *SPIE*, **6068** (2006) 111-120.
 - [40] A. G. Stewart, E. Greene-O'Sullivan, D. J. Herbert, V. Saveliev, F. Quinlan, L. Wall, P. J. Hughes, A. Mathewson, J. C. Jackson, “Study of the Properties of New SPM Detectors”, *SPIE: Semiconductor Photodetectors III*, **6119**, (2006) 84-93.
 - [41] A. N. Otte, B. Dolgoshein, H. G. Moser, R. Mirzoyan, M. Teshima, “Status of Silicon Photomultiplier Developments as optical Sensors for MAGIC/EUSO-like Detectors”, *29th International Cosmic Ray Conference*, **00**, (2005) 101–106.
 - [42] A. Nepomuk Otte, Boris Dolgoshein, Jürgen Hose, Sergei Klemin, Eckart Lorenz, Gerhard Lutz, Razmick Mirzoyan, Elena Popova, Rainer H. Richter, Lothar W. J. Strüder, and Masahiro Teshima, “Prospects of Using Silicon Photomultipliers for
-

-
- the Astroparticle Physics Experiments EUSO and MAGIC”, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **53**, (2006) 636-640.
- [43] J. C. Jackson P. K. Hurley, B. Lane, and A. Mathewson, “Comparing leakage currents and dark count rates in Geiger-mode avalanche photodiodes”, *Applied Physics Letters*, **80**, (2002) 22.
- [44] Andrea L. Lacaita, Member, IEEE, Franco Zappa, Stefa Bigliardi, and Manfre Manfredi, “On the Bremsstrahlung Origin of Hot-Carrier-Induced Photons in Silicon Devices”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **40**, (1993) 577-582.
- [45] J. H. Swoger, S. J. Kovacic, “Enhanced luminescence due to impact ionization in photodiodes”, *Journal of Applied Physics*, **74**, (1993) 2565.
- [46] P. Buzhan, B. Dolgoshein, A. Ilyin, V. Kantserov, V. Kaplin, A. Karakash, A. Pleshko, E. Popova, S. Smirnov, Yu. Volkov, “An Advanced Study of Silicon Photomultiplier”, *ICFA Instrumentation Bulletin*,
<http://www.slac.stanford.edu/pubs/icfa/fall01/paper3/paper3.pdf>, Junho 2008.
- [47] J. Marler, T. McCauley 1, S. Reucroft, J. Swain, “Studies of Avalanche Photodiode Performance in a High Magnetic Field”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **449**, (2000) 311-313.
- [48] V. Golovin, V. Saveliev, “Novel type of avalanche photodetector with Geiger mode operation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **518**, (2004) 560–564.
- [49] Z. Sadygova, A. Olshevskia, I. Chirikova, I. Zheleznykh, A. Novikovd, “Three advanced designs of micro-pixel avalanche photodiodes: Their present status, maximum possibilities and limitations”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **567**, (2006) 70–73.
- [50] Gerhard Lutz, Nepomuk Otte, Rainer H. Richter, Lothar Strüder, “The Avalanche Drift Diode: A New Detector Concept for Single Photon Detection”, *IEEE Nuclear Science Symposium Record*, **1**, (2004) 21-24.
- [51] Roland Winston, Juan C. Miñano, Pablo Benítez – “Nonimaging Optics.” (2005) Elsevier Academic Press.
- [52] Eugene Hecht – “Óptica.” (1998) 2ª edição Fundação Calouste Gulbenkian.
- [53] Anil K. Maini – “Digital Electronics: Principles, Devices and Applications.” (2007) John Wiley & Sons.
- [54] Robert D. Guenther – “Modern Optics.” (1990) John Wiley & Sons.
-

-
- [55] Adel S. Sedra, Kenneth C. Smith – “Microelectronic Circuits.” (2004) 5ª edição Oxford University Press.
- [56] Alex Ryer – “Light Measurement Handbook.” (1998) International Light Inc.
- [57] A. G. Stewart, V. Saveliev, S. J. Bellis, D. J. Herbert, P. J. Hughes, J. C. Jackson, “Performance of 1-mm² Silicon Photomultiplier”, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **44**, (2008) 2.
- [58] M. A. Trishenkov – “Detection of Low-Level Optical Signals: Photodetectors, Focal Plane Arrays and Systems.” (1997) Kluwer Academic Publishers.
- [59] Application Note, “Cooled SPMMini Temperature Stability”, (2007) SensL, http://www.sensl.com/pdfs/SPM_Tech_App_Notes/AN_TempStability.pdf, Maio 2008.
- [60] Nam-Trung Nguyen, Steven T. Wereley – “Fundamentals and Applications of Microfluidics.” (2006) 2ª edição Artech House
- [61] Nam-Trung Nguyen, Thai-Quang Truong, “Flow Rate Measurement in Microfluidics Using Optical Sensors”, *1st International Conference on Sensing Technology* (2005) Palmerston North, New Zealand, http://www-ist.massey.ac.nz/conferences/icst05/proceedings/ICST2005-Papers/ICST_115.pdf, Agosto 2008.
- [62] Paul C. H. Li – “Microfluidic Lab-on-a-Chip for Chemical and Biological Analysis and Discovery.” (2006) Taylor & Francis.